

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки
Кафедра електронних приладів та пристроїв

«На правах рукопису»
УДК 535.2, 535.8

«До захисту допущено»
Завідувач кафедри проф., д.т.н.,
проф. Писаренко Л.Д.
«__»_____2018 р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 171 Електроніка

спеціалізація – Електронні прилади та пристрої

на тему: «Дослідження оптичного наносенсора хімічних сполук»

Виконала:

студентка 2 курсу, групи ДЕ- 371мп
Ксенофонтова Анастасія Андріївна _____

Керівник:

доц., к.т.н., Михайлов С.Р. _____

Консультант:

доц., к.т.н., Чадюк В.О. _____

Нормоконтроль:

доц., к.т.н., Чадюк В.О. _____

Рецензент:

д.т.н. Ромашко В.Я. _____

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент (-ка) _____

Київ – 2018 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Факультет електроніки

Кафедра електронних приладів та пристроїв

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-професійною програмою

Спеціальність – 171 «Електроніка»

Спеціалізація – «Електронні прилади та пристрої»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри проф., д.т.н.

Л. Д. Писаренко

«___» _____ 2018 р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Ксенофонтівій Анастасії Андріївній

1. Тема роботи: Дослідження оптичного наносенсора хімічних сполук

науковий керівник дисертації Михайлов С.Р., доцент, к.т.н.

затверджені наказом по університету від «___» _____ 2018 р. № _____

2. Строк подання студентом роботи 9.12. 2018 р.

3. Об'єкт дослідження : оптичний наносенсор на основі лазерного пінцета у ролі перетворювача вимірюваної фізичної або хімічної величини та діелектричної наночастинки, яка виконує функції зонда.

4. Вихідні дані до проекту (роботи): Потужність лазерного діоду 10мВт; довжина хвилі випромінювання 633нм; числова апертура об'єктива 1,25, діаметр частинки 10-100нм.

5. Зміст розрахунково-пояснювальної записки: Анотація; вступ; огляд науково-технічного матеріалу по оптичним наносенсорам; розгляд взаємодії лазерного випромінювання з речовиною; побудова математичної моделі оптичного наносенсора; розробка структурної схеми оптичного наносенсора; технологія виготовлення діелектричних наночастинок; висновки; перелік використаної науково-технічної літератури.

6. Перелік графічного матеріалу: Структурна схема установки оптичного наносенсора; плакати з рисунками, графіками та формулами.

7. Перелік наукових публікацій:

1. Використання теорії гри для оптимального вирішення проблеми під час створення та розгляду питань щодо якості та собівартості приладів/Ксенофонтowa А. А.,МельникІ.В/ Перспективні напрямки сучасної електроніки. - 2015. - С. 55- 58.

2. Frequenzverdopplung des Gauß-Strahls/Ksenofontova A.A./Die Welt der Wissenschaft und die Welt in der Wissenschaft:Prioritäten und Perspektiven gegenwärtiger Forschungen.- 2016.-S.87-90.

3. Графенові біосенсиори та їх застосування/Ксенофонтowa А. А.,Чадюк В. О. / Перспективні напрямки сучасної електроніки. - 2016. - С. 82- 86.

4. Модель оптичного наносенсора /Ксенофонтowa А. А., Чадюк В. О. / Перспективні напрямки сучасної електроніки. - 2017. - С. 192- 197.

8. Дата видачі завдання 02.10.2017

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Огляд науково-технічної літератури оптичних наносенсорів	30.03.2018	
2	Розгляд взаємодії лазерного випромінювання з речовиною, аналіз фізичних принципів технології роботи оптичних наносенсорів, технологія виготовлення діелектричних наночастинок	6.05.2018	
3	Розробка структурної схеми установки оптичного наносенсора	14.06.2018	
4	Розробка та дослідження фізико-математичної моделі оптичного наносенсора на основі діелектричної наночастинок та лазерного пінцету, розрахунок параметрів	15.09.2018	
5	Оформлення пояснювальної записки, креслення, плакатів з формулами та графіками, підготовка доповіді	9.12.2018	

Студентка гр. ДЕ-371мп _____

Ксенофонтowa А.А

Науковий керівник дисертації _____

к.т.н., доц. Михайлов С.Р.

РЕФЕРАТ

Дослідження оптичного наносенсора хімічних сполук /
Магістерська дисертація спеціальності 171 - Електроніка, спеціалізації –
Електронні прилади та пристрої. **Ксенофонтова Анастасія Андріївна.**

КПІ ім. Ігоря Сікорського, Факультет електроніки, кафедра
«Електронні прилади та пристрої». Група ДЕ-371мп. – К.: КПІ ім. Ігоря
Сікорського, 2018. – с.73, іл.27, табл.6.

Ключові слова: оптичний наносенсор, лазерний пінцет,
діелектрична наночастинка, оптичне волокно, лазерний діод.

Короткий зміст роботи: Завданням магістерської дисертації є розгляд
деяких аспектів побудови установки оптичного наносенсора на основі
лазерного пінцета, як перетворювача хімічної або фізичної величини, та
діелектричної наночастинки, в якості зонду.

В теоретичній частині пояснюються фізичні принципи, на яких
базується робота установки оптичного наносенсора, розглянуті різні типи
оптичних давачів, показано на яких фізичних принципах відбувається
взаємодія лазерного випромінювання з речовиною, описана конструкція
установки оптичного наносенсора та принцип його дії, технологія
виготовлення діелектричних наночастинок.

В конструкторсько-технологічній частині було представлено
структурну схему установки оптичного наносенсора на основі лазерного
пінцета та діелектричної наночастинки, проведений опис його
конструктивних елементів та їх параметрів. До кожного елемента схеми
наведені відповідні параметри.

А Н О Т А Ц І Я

Завданням магістерської дисертації є розгляд деяких аспектів побудови установки оптичного наносенсора на основі лазерного пінцета, як перетворювача хімічної або фізичної величини та діелектричної наночастинки, в якості зонду.

В теоретичній частині пояснюються фізичні принципи, на яких базується робота установки оптичного наносенсора, розглянуті різні типи оптичних датчиків, показано на яких фізичних принципах відбувається взаємодія лазерного випромінювання з речовиною, описана конструкція установки оптичного наносенсора та принцип його дії, технологія виготовлення діелектричних наночастинок.

В конструкторсько-технологічній частині було представлено функціональну схему установки оптичного наносенсора на основі лазерного пінцета та діелектричної наночастинки, проведений опис його конструктивних елементів та їх параметрів. До кожного елемента схеми наведені відповідні параметри.

S U M M A R Y

The task of the study is to examine some aspects of the construction of the installation of optical nanosensors based laser tweezers, a converter of chemical or physical size, and dielectric nanoparticle, as a probe.

In the theoretical part explains the physical principles underlying the operation of optical nanosensors discussed various types of optical sensors described construction installation of optical nanosensors and principles of action, dielectric nanoparticle manufacturing technology.

In design and technology of the scheme was introduced functional installation of optical nanosensors based laser tweezers and dielectric nanoparticles

spent a description of its structural elements and their parameters. Each element of the scheme are appropriate options.

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА
до магістерської дисертації
студентки кафедри електронних приладів та пристроїв
факультету електроніки
КПІ ім. Ігоря Сікорського
Ксенофонтової Анастасії Андріївни
на тему:
«Дослідження оптичного наносенсора хімічних сполук»

Київ 2018

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ	8
Вступ	9
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД РІЗНИХ ТИПІВ НАНОСЕНСОРІВ	10
1.1. Хімічні наносенсиори	10
1.2. Електричні наносенсиори	17
1.3. Електрохімічні сенсори	19
1.4. Оптичні наносенсиори	21
Висновки до розділу 1	29
РОЗДІЛ 2. ВЗАЄМОДІЯ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ РЕЧОВИНОЮ. ЛАЗЕРНИЙ ПІНЦЕТ	30
2.1. Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною	30
2.2. Лазерний пінцет	33
Висновки до розділу 2	41
РОЗДІЛ 3. ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ОПТИЧНОГО НАНОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАЗЕРНОГО ПІНЦЕТА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ НАНОЧАСТИНКИ	41
3.1. Сили, які діють на діелектричну наночастинку в лазерному пучку	41
3.2. Умови рівноваги наночастинки біля перетяжки лазерного пучка	42
3.3. Діелектрична наночастинка як чутливий елемент	45
Висновки до розділу 3	46
РОЗДІЛ 4. КОНСТРУКЦІЯ ОПТИЧНОГО НАНОСЕНСОРА	47
4.1. Оптична схема наносенсора	47
4.2. Технологія виготовлення діелектричних наночастинок	53
4.3. Розрахунок чутливості оптичного наносенсора	58
Висновки до розділу 4	62
РОЗДІЛ 5. ПРОПОЗИЦІЇ ДО СТАРТАПУ	63
Висновки до розділу 5	64
ВИСНОВОК	65
ЛІТЕРАТУРА	68

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ

МОН	модульовані оптичні нанозонди
PEBBLE	Photonic Explorer for Biomedical use with Biologically Localized Embedding (фотонний провідник для біомедичного використання біологічно локалізованого занурення)
SERS	Surface enhanced Raman scattering (поверхнєве посилене раманівське розсіювання)
SPR	Surface plasmon resonance (поверхневий плазмовий резонанс)
ПДМА	полідецилметакрилат
DNB	m-dinitrochlorobenzene (м-динітробензол)

Вступ

Розвиток нанотехнологій потребує розробки нанорозмірних сенсорів, які дозволять розширити діапазон чутливості, зроблять можливими оцінювання параметрів процесів, раніше недоступних безпосереднім вимірюванням [1]. За допомогою наносенсорів можна з високою точністю вимірювати концентрації речовин та їх градієнти, фізичні та хімічні властивості нанооб'єктів, їх переміщення та взаємодії між собою, реакції на світло, електричні або магнітні поля, тиск, температуру тощо.

Вимірювання в реальному часі параметрів біологічних, хімічних або фізичних процесів є кінцевою метою для внутрішньоклітинних досліджень.

У даній роботі описано оптичний наносенсор на основі лазерного пінцета в ролі перетворювача вимірюваної фізичної або хімічної величини та діелектричної наночастинки, яка виконує функції зонда. Розглянуто можливості проведення такою системою вимірювань скалярних та векторних величин у субмікронному об'ємі. Частинка, потрапляючи в поле вимірюваної величини, змінює своє положення відносно перетяжки лазерного пучка і вимірювальна система перетворює варіації положення частинки в зміни параметрів вихідного оптичного сигналу.

У роботі побудовано математичну модель оптичного наносенсора й розглянуто деякі аспекти його конструювання, зокрема, вимоги до елементів конструкції. Розраховано чутливість оптичного наносенсора з діелектричною наночастинкою в якості зонда та лазерного пінцета з волоконно-оптичними датчиками переміщення наночастинки.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД РІЗНИХ ТИПІВ НАНОСЕНСОРІВ

1.1. Хімічні наносенсори

Хімічний сенсор - пристрій, який вибірково реагує на дану речовину внаслідок проходження хімічної реакції. Його можна використовувати для якісного і кількісного визначення речовини.

Хімічна сенсорика є самостійною областю сучасної аналітичної хімії, яка цілком склалася і продовжує інтенсивно розвиватися. Хімічні сенсори стали зручним аналітичним інструментом, що становлять інтерес для дослідників і практиків. Постійний розвиток аналітичних розробок призвів до створення нових сенсорів, вдосконалення теорії їхнього функціонування, розширення сфери застосування, впровадження нових методичних рішень.

Селективна мембрана що розділяє компоненти по розміру, заряду чи іншим параметрам



Рис.1.1.1. Принцип роботи хімічного сенсора.

Примітка: Р - хімічно чутливий шар, П - перетворювач сигналу, Е - електронний блок.

Спектр наноматеріалів, які використовуються в хімічних сенсорах, досить широкий. До них можна віднести такі групи:

- наночастинки, нанокластери, нанокристали і квантові точки, які використовуються переважно в оптичному, в тому числі біохімічному сенсорах - імуносенсорах, рідше в електрохімічних сенсорах;
- нанотрубки, наностержні, нанострічки, нанодріт, застосований, насамперед, в електричних (ефект польового транзистора) і електрохімічних сенсорах, рідше в оптичному (біохімічному) і

п'єзосенсорах;

- сенсори, робота яких ґрунтується на використанні нанорозмірних організованих плівкових структурах (плівки Ленгмюра-Блоджет і самоорганізовані моно- і полішари), що застосовуються в основному в оптичних, поверхнево-акустичних і кварцових (об'ємно-акустичних) сенсорах.

Усі види нанорозмірних частинок можуть бути введені в різні органічні або неорганічні матриці (моношарів або плівок). Наносенсори на основі таких композиційних матеріалів застосовують насамперед для визначення газів, хоча є приклади їхнього використання в аналізі рідких середовищ. Під час створення наносенсорів використовують такі нанотехнології, як виготовлення масивів наночастинок або квантові точки, електроди на основі нанотрубок, стрижні, стрічки, різні композиційні наноматеріали, отримання нанорозмірних плівок методом Ленгмюра-Блоджет, полімерної збірки [2].

Сенсорні наночастинки і квантові точки

У наносенсорів найбільш часто застосовуються так звані нульмірні матеріали: наночастинки, нанокристали, нанокластери і квантові точки. Вони являють собою ансамблі з декількох сотень або тисяч атомів або молекул розміром у кілька нанометрів, з дискретними рівнями енергії й одиничним електричним зарядом. Оскільки розмір таких наночастинок менше електрона хвилі де Бройля, вони здатні інтенсивно поглинати енергію електромагнітного випромінювання у видимій або ближній ультрафіолетовій області електромагнітного спектру. У наносенсорів використовують різні за хімічною природою і фізичними властивостями наночастинки :

- благородні метали (Au, Ag);
- магнітні матеріали (Fe_3O_4 , Fe_3S_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, де M = Ni, Co, Zn, Mn, Mg);
- напівпровідникові матеріали (CdS, CdSe, CdTe, ZnSe, PbS, PbTe);
- наночастинки, що містять лантаноїди (Eu (III), Sm (III), Tb (III), Gd (III), і т. ін.);
- частки на основі кремнію, у тому числі допировані барвники або зі щепленими функціональними групами на їх поверхню.

Сенсорні нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки мають низку унікальних властивостей, що зумовлюють перспективність їх використання в хімічних сенсорах. Вони характеризуються дуже високою міцністю, що перевершує міцність сталі, і водночас гарною деформаційною пружністю. Частково це пояснюється геометрією їх структури, яка рівномірно розподіляє навантаження, а також міцністю міжвуглецевих зв'язків. Вуглецеві нанотрубки відрізняються широким діапазоном електричних властивостей. Здебільшого це напівпровідники, але є і прекрасні провідники (зокрема, кращі, ніж срібло) і навіть ізолятори. Провідність нанотрубки залежить від її геометричної будови, а саме від орієнтації графітової площини щодо осі нанотрубки. Високе співвідношення довжин: радіус нанотрубки (майже 1000:1) дозволяє контролювати властивості цих матеріалів у певному напрямку. Велика площа поверхні нанотрубок забезпечує ефективну адсорбцію багатьох речовин: різні гази, діоксини, іони фтору, свинцю і т. ін. Поверхню вуглецевих нанотрубок можна модифікувати функціональними групами (наприклад, карбоксильна) [3].

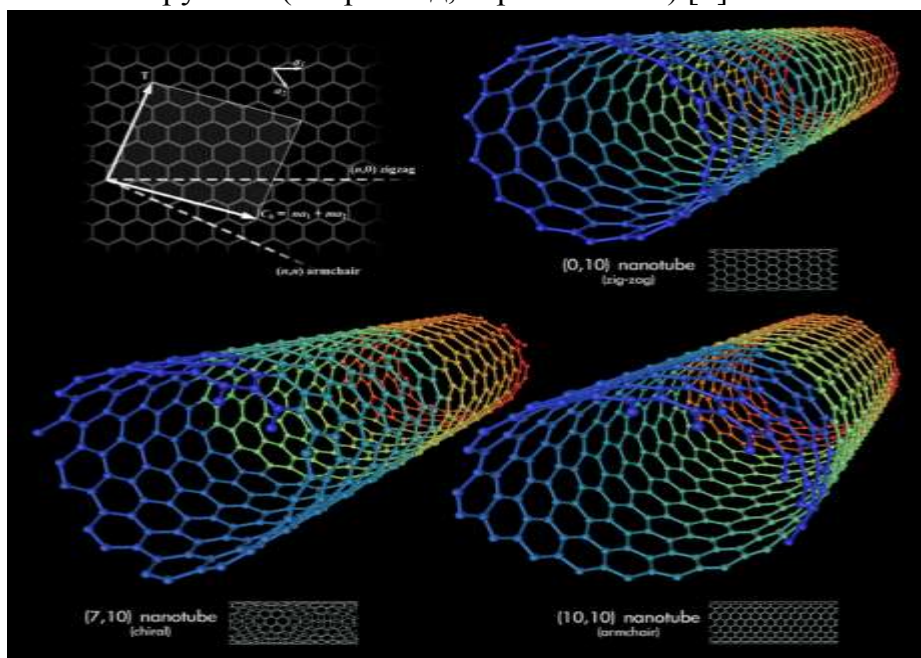


Рис.1.1.2. Типи вуглецевих нанотрубок.

Перший хімічний сенсор на основі вуглецевої нанотрубки розроблений в 1997 році, коли було розв'язано проблему електричного контакту між нанотрубками й електродом. Спочатку нанотрубки застосовували переважно в сенсорах на основі польових транзисторів, однак в останні роки вони використовуються також в амперометричних сенсорах, рідше – в масчутливих і оптичних. Модифікація поверхні вуглецевих нанотрубок полімерними плівками підвищує селективність сенсорів. Так, поліетиленімінове покриття

дозволяє селективно вимірювати дуже низькі концентрації NO₂ (на рівні 100 трильйонів) на тлі багатьох інших газів; з покриттям плівкою нафїона можна визначати NH₃, на тлі NO₂. Детектування газів сенсорами на основі вуглецевих нанотрубок можливе з використанням термоелектричного ефекту, іонізації газів, зміни частоти п'єзокварцевого резонатора або поверхнево-акустичних хвиль. Взаємодія аналіту з розпізнавачим елементом - компонентом, іммобілізованим на поверхню нанотрубки, призводить до зміни електричних властивостей нанотрубки. На цьому принципі працює, наприклад, польовий транзистор для визначення білків. Часто вуглецеві нанотрубки застосовують у комбінації з іншими наноматеріалами: наночастинками благородних металів, самоорганізованими моношарами і плівками Ленгмюра-Блоджет, що покращує метрологічні характеристики сенсорів. Так, композиційні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок і наночастинок золота дозволили удвічі знизити межу виявлення глюкози і збільшити термін служби сенсора від 1-го дня до 3-х

Таблиця.1.1.1. Метрологічні характеристики амперометричних сенсорів глюкози на основі наноматеріалів.

<i>Метрологічні характеристики амперометричних сенсорів глюкози на основі наноматеріалів</i>				
<i>Чутливий елемент</i>	<i>Границя визначення мкМ</i>	<i>ДОС*,мМ</i>	<i>Час реагування,С</i>	<i>Термін придатності</i>
<i>Типічний комерційний сенсор</i>	<i>не вказано</i>	<i>якб.30</i>	<i>15-40</i>	<i>7-18 міс.одноразове використання</i>
<i>Аи наночастинки\вуглеводні нанотрубки\тефлон</i>	<i>17</i>	<i>0,05-1</i>	<i>не вказано</i>	<i>3 міс</i>
<i>Вуглеводні нанотрубки\тефлон</i>	<i>33</i>	<i>0,1-8</i>	<i>-</i>	<i>1день</i>
<i>Двухшарова плівка Ленгмюра - Блоджет</i>	<i>не вказано</i>	<i>0,05-1</i>	<i>5</i>	<i>3 міс</i>
<i>Самоорганізований моношаровий тіолпохідний на Аи</i>	<i>-</i>	<i>якб.50</i>	<i>менше 20</i>	<i>30 днів</i>
<i>Черговані монослої фероценмодифікованого полі-4 - вінілпірідина</i>	<i>-</i>	<i>0,01-10</i>	<i>не вказано</i>	<i>21 день</i>
<i>Плівка із нафїона, моношарові нанотрубки\нанокластери міді</i>	<i>0,2</i>	<i>0,0007-3,5</i>	<i>5</i>	<i>35 днів</i>
<i>Наночастинки СаСОз</i>	<i>0,1</i>	<i>0,001-12</i>	<i>6</i>	<i>4 міс</i>

Моношарові вуглеводні нанотрубки, модифіковані дендримером	2,5	0,004-1,2	1	не вказано
Наночастинки Au	0,5	0,001-0,8	не вказано	понад 2 тижнів

місяців, у порівнянні з немодифікованими вуглецевими нанотрубками (рис.1.1.2.).

Для порівняння в таблиці 1.1.1. представлені також і інші наносистеми, що забезпечують визначення глюкози. Крім вуглецевих нанотрубок аналітичне застосування знайшли нанотрубки з інших речовин, зокрема, Co_3O_4 , Fe_2O_3 , SnO_2 , TiO_2 , а також Pt. Металооксидні нанотрубки використовуються в основному в хімічних резисторах (H_2 , CO, етанол, етиленоксид).

Сенсорні наноплівки

До нанорозмірних плівок можна віднести плівки Ленгмюра-Блоджет, одержані перенесенням мономолекулярних шарів дифільних органічних молекул із поверхні рідкої субфазы на тверду підкладку, і самоорганізовані структури, такі як моношари алкантіолів на поверхні золота, і структури, одержані методом полііонного нашарування. Такі тонкі плівки широко застосовуються для модифікування поверхні електродів в електрохімічних, електричних і п'єзоелектричних сенсорах, а також на поверхні хвилеводів в оптичних сенсорах [4]. Вони мають такі переваги: порівняно високе відношення активної поверхні молекулярних шарів до їхнього загального обсягу; швидка дифузія молекул аналіту в обсязі плівки і малий час відгуку сенсорів; можливість контролю товщини плівки з точністю до однієї молекули; можливість поєднання шарів із різними аналітичними відгуками, а також шарів, що володіють проникністю тільки для певних іонів; висока однорідність плівки, що поєднується із взаємно-спрямованою орієнтацією складових її молекул і їхніх функціональних груп; можливість варіювання аналітичного діапазону сенсора шляхом зміни числа моношарів; малі витрати аналітичних реагентів і, в зв'язку з цим, можливість використання дорогих ефективних реагентів (наприклад, типова маса самоорганізованого моношару складає всього 2 г/см²).

Плівки Ленгмюра-Блоджет

Плівки Ленгмюра-Блоджет використовуються практично у всіх типах сенсорів. Аналітичні характеристики низки сенсорів представлені в таблиці 1.1.2. Найбільший розвиток на даний момент отримали електричні давачі на

основі плівок із заміщенням фталоціанінів металів. Принцип дії таких сенсорів полягає в селективному зв'язуванні фталоціанінів, молекул деяких газів (NO_2 , NH_3 , Cl_2), з утворенням комплексу з переносом заряду, у якому роль донора виконує фталоціанін, а роль акцептора молекули газу. Така взаємодія призводить до різкої зміни електричних характеристик плівок (електропровідності, заряду), що реєструються за допомогою системи електродів або польового транзистора.

Однією з найбільш перспективних областей застосування ультратонких плівок Ленгмюра-Блоджет є модифікування ними поверхні масчутливих давачів, дія яких ґрунтується на використанні поверхневих і об'ємних акустичних хвиль [4]. Порівняльний аналіз функціонування сенсорів на основі нанорозмірних плівок, отриманих методом приготування плівок Ленгмюра-Блоджет, і плівок, що наносяться традиційними методами, показав, що використання нанотехнології підвищує чутливість сенсорів, знижує час відгуку, покращує відтворюваність визначення.

Слід зазначити, що створення сенсорів із використанням технології виготовлення плівок Ленгмюра-Блоджета пов'язане з певними проблемами: гальмує розробку сенсорів для аналізу рідких агресивних середовищ, невисока стабільність плівок. Перспективним у цьому випадку може виявитися застосування полімерних матриць, що володіють термічною, механічною й хімічною міцністю. Інша проблема пов'язана з обмеженим набором молекул, здатних утворювати стабільні моношари.

Таблиця.1.1.2. Приклади використання плівок Ленгмюра-Блоджет у хімічних і біохімічних сенсорах.

Приклади використання плівок Ленгмюра –Блоджет в хімічних і біохімічних сенсорах

<i>Компонент що визначається</i>	<i>Тип (принцип роботи) сенсора</i>	<i>Природа плівки</i>	<i>Характеристика</i>
<i>Pb(II) Cd (II)</i>	<i>Амперометричний</i>	<i>4- трет – Бутилтіакалікс[4]арен</i>	<i>Діапазон визначаючих складових (ДОС) : $Pb^{2+} 1 \cdot 10^{-7} - 2.5 \cdot 10^{-5}$ $Cd^{2+} 2 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ Границі визначення: $Pb^{2+} 8 \cdot 10^{-9}$</i>

$$Cd^{2+} 2 \cdot 10^{-8}$$

Легколетючі органічні зв'язки	Використання поверхневих акустичних хвиль	Вуглеродні нанотрубки +арахінова кислота	Границі визначення : Етанол $0,23 \text{ млн}^{-1}$ Толуол $0,2 \text{ млн}^{-1}$
Ca ²⁺	П'єзокварцеві мікроваги	1,2 - БІС(2-амінофіноокси)етан- N,N,N,N` - тетрауксусна кислота+октадециламін	Границі визначення 10^{-11} М ДОС $10^{-8} \text{ } 10^{-1} \text{ М}$ Час відклику 10с
Ацетилхолін	Електрохемілюмінесценція	Ацетилхоліністераза +гліколіпід	Час життя - декілька місяців. Границі визначення $4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$
Глюкоза	Оптичний	Глюкооксидаза +полі- 3- гексилтіофен	ДОС $100\text{--}500 \text{ мг/дл}$
Salmonella typhymurium	П'єзокварцеві мікроваги	фосфоліпід +антитіло	ДОС $10^2 - 10^8 \text{ кл/мг}$
NO ₂	Польовий транзистор	Октадеканола+фталоціанін самарія	ДОС $5\text{--}50 \text{ млн}^{-1}$
Сенсор смаків (солодкий солоний)	Імпедансна спектроскопія	поліанілін+комплекс Ru	На рівні мкМ(нижче порога людського сприйняття)
Нітроалкани	П'єзокварцеві мікроваги	Арахінова кислота	Границі визначення (нітрометан) $1,5 \text{ мг/м}^3$

Самоорганізовані моношари

Ефект самоорганізації моношарів на твердій поверхні виявлений у середині минулого століття, коли було встановлено, що молекули спиртів із довгим вуглеводневим радикалом мимовільно адсорбуються з розбавлених розчинів на чистій скляній поверхні, роблячи її гідрофобною, а аміни адсорбуються на поверхні платини. Однак утворені моношари нестійкі й легко руйнуються. Більшого поширення в хімічних сенсорах отримали самоорганізовані моношари на основі алкантіолів на поверхні золота. Найбільш впорядковані моношари створюють меркаптани з вуглеводневим радикалом, що містять 16 атомів вуглецю (рис.1.1.3). Такі моношари стабільні, стійкі до дії води, розчинів кислот і лугів. Вони широко використовуються для подальшої іммобілізації біомолекул на поверхні електродів. Іммобілізація може здійснюватися шляхом модифікації самої біомолекули тіольною групою

(наприклад C6-SH) [4]. У такий спосіб було отримано моношари тіол-глюкозооксидази й синтетичні олігонуклеотиди. Причому для збільшення впорядкованості моношару і видалення слабо сорбованих олігонуклеотидів проводиться подальша обробка моношару коротколанцюговими тіолами.

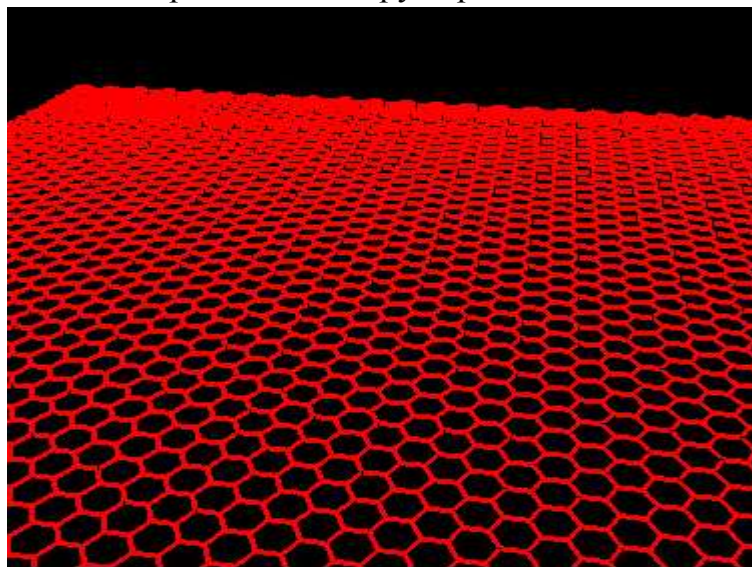


Рис.1.1.3. Вид графенового моношару.

Самоорганізовані нанорозмірні плівки можуть формуватися й у результаті електростатичної взаємодії між протилежно зарядженими поліелектролітами. Перевагами даного методу є його простота, доступність реактивів, можливість включення в плівку різноманітних аналітичних реагентів. Методика зводиться до витримування зарядженої підкладки (наприклад, монокристалічного кварцу, полімерних підкладок) у розбавленому розчині протилежно зарядженого полімеру, у результаті на ній утворюється полімерний моношар.

Далі можливе нанесення наступного моношару полімеру з зарядом, протилежним першому. З катіонних полімерів використовують полівінілпілідін, поліалліламін, поліетиленімін, модифіковані аміногрупи декстран, як аніонні полімери полістіролсульфонат, полівінілсульфат, поліакрилова кислоту і т. ін. Крім поліелектролітів у такі шари можуть бути включені мономерні заряджені молекули, наприклад аміновані або сульфовані каліксарени або циклодекстрини. Такі поліелектролітні шари тільки починають використовуватися в основному в амперометричних сенсорах .

1.2. Електричні наносенсиори

Наносенсиори для визначення електричного поля

Внутрішньоклітинні електричні поля вимірюються за допомогою потенціометричних барвників. Ці методи часто вимагають тривалих кроків юстування для кожної клітини або типу вимірюваних клітин, а самі

вимірювання обмежуються клітинними мембранами. Нанопристрій, що визначає електричне поле в будь-якій живій клітині або клітинному відсіку, названий E-PEBBLE, був розроблений використовуючи полімеризовані міцели. E-PEBBLE отримують шляхом заключення високошвидкісного потенціометричного барвника di-4-ANEPPS (рис.1.2.1) у гідрофобному ядрі, що обмежений силаном (полімеризованим), змішаними міцелами, які забезпечують універсальне середовище для молекул і тому допускають універсальне юстування. E-PEBBLEs відкалібровані ззовні, застосовуються для визначення електричного поля «в полі», без подальших кроків калібрування [5].

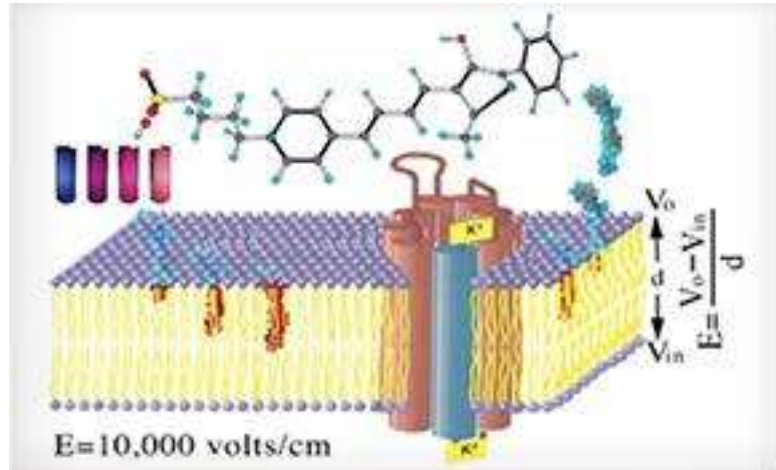


Рис.1.2.1. Зображення структури потенціометричного барвника.

E-PEBBLE була введена в астроцити щурів, шляхом ендцитозу, уперше було здійснене, повне тривимірне профілювання електричного поля по всьому об'єму живих клітин (не тільки в мембранах).

Ця нова можливість, значно поліпшить розуміння ролі клітинних електронних полів у впливі і/або регулюванні біологічних процесів, з більш широким застосуванням для клітинної біології, біофізики та біохімії.

Наносенсор для вимірювань локальної в'язкості

Новий тип давачів для вимірювання локальної в'язкості був розроблений з так званими «МОН» [4]. МОН мають розмір частинок мкм, які складаються з однієї флуоресцентної півкулі й однієї темної півкулі, сформовані шляхом покриття на одній стороні моношару флуоресцентних колоїдів із металом. У результаті, візуалізації за допомогою флуоресцентної мікроскопії, зміна спостерігається як від інтенсивності так і від форми флуоресцентних зображень. Ця властивість, дозволяє нам контролювати одночасно дві поступальні і дві обертальні ступені свободи.

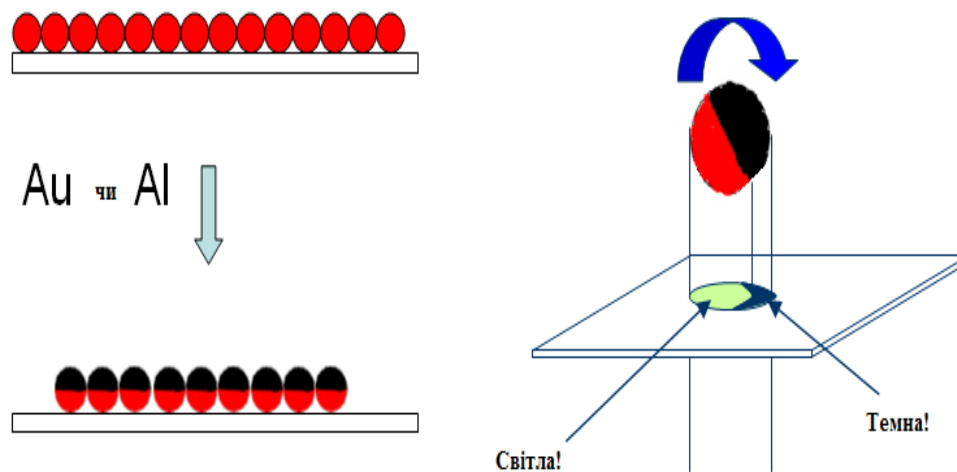


Рис.1.2.3. Вигляд модульованого оптичного нанозонда.

Броунівське обертання або обертальну поведінку МОН під зовнішнім магнітним полем, було використано для вимірювання локальної в'язкості, яка впливає на швидкість обертання МОН. Зауважимо, що обертальна поведінка МОН також дозволяє підвищити відношення сигнал-шум (SNR) до 4000 разів. До цього часу давачі МОН були розроблені в 1 мікрон через труднощі з розмірами, пов'язаними для ефективної намагніченості або високої інтенсивності флуоресценції окремих частинок давача.

Нещодавно в області нанотехнологій і способів виготовлення, таких як молекулярно-променевої епітаксії, розробляються нанорозмірні МОН (рис.1.2.3). Конструкція даного сенсора є вельми привабливою, тому що додавання металевого покриття на одній півкулі будь-якого наносенсорного давача, що містить флуоресцентний індикатор, дозволяє одночасне вимірювання локальної в'язкості, а також концентрацію хімічної речовини. Це також надзвичайно збільшує відношення сигналу до шуму хімічного зондування частини.

1.3. Електрохімічні сенсори

Електрохімічні сенсори призначені для якісного та кількісного аналізу перебігу хімічних або біологічних процесів, які супроводжуються окисно-відновними реакціями. Для аналізу цих процесів у реакторі чутливого елементу розташовують вимірювальні електроди з якими взаємодіють аналіти чи продукти їхньої взаємодії. Ця взаємодія призводить до змін електричних потенціалів на електродах або сили електричного струму, що пройшов через аналіт, та дозволяє робити кількісний аналіз досліджуваних аналітів. Реакції окислення і відновлення, які відбуваються на поверхні електродів, є основою

для електронних обмінів між електролітом (зразок) й електродами. Типовий електрохімічний сенсор складається з трьох електродів, джерела постійної напруги та генератора-модулятора (рис. 1.3.1). Система електродів утворена робочим електродом (WE), який є селективним до певного аналіту, на якому відбувається стандартна реакція окислення/відновлення, електродом порівняння (AE), відносно якого виконується вимірювання електричного сигналу, продукovanого реакцією, та протиелектрод (RE), який застосовується, щоб мінімізувати електричний струм, який протікає через електрод порівняння, у такий спосіб, зберігається стабільність його потенціалу під час роботи електролізу [5]. Електроди в цих сенсорах переважно виготовляються з каталітичних металів, таких як платина або паладій, або вони можуть бути виготовлені з інших «не інертних» металів покритих вуглецем. Залежно від того, який електричний параметр аналізується на виході фізичного перетворювача, електрохімічні сенсори бувають потенціометричні (вимірюється напруга на шунті) чи амперометричні (вимірюється струм через електроди та аналіт).

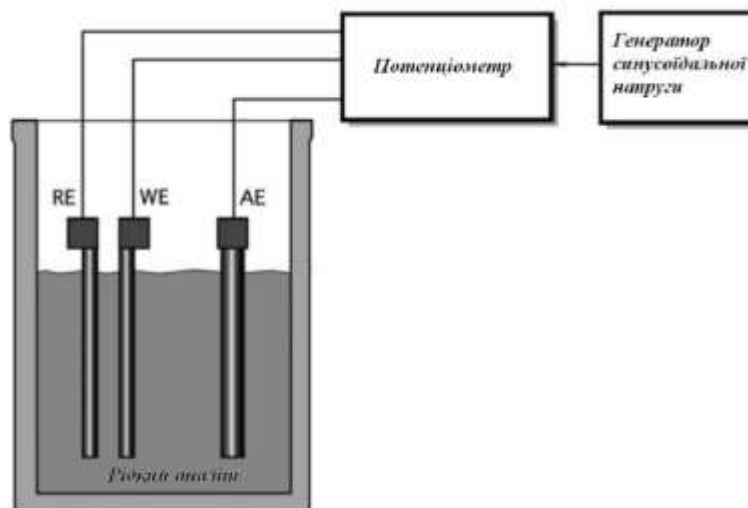


Рис. 1.3.1. Будова трьохелектродного електрохімічного сенсора.

У випадку досліджень біохімічних реакцій, які не потребують високої точності результату вимірювання, використовують двоелектродний електрохімічний сенсор у якому відсутній протиелектрод. У цьому випадку вимірюють зміну електричної провідності досліджуваної речовини під час біохімічної реакції. Електрохімічний метод вимірювання за трьохелектродною схемою характеризується високою чутливістю та точністю, економічністю, простотою включення чутливих елементів, і низькою споживаною потужністю [6, 7]. Тим не менш, незважаючи на те, що електрохімічна реакція не залежить

від довжини оптичного шляху, що характерно для оптичних методів, на електроди сильно впливає зміна температури, кислотності рН та іонної концентрації, які обмежують термін придатності пристрою та вносять суттєві похибки в результат вимірювання.

1.4. Оптичні наносенсори

На цей час найбільш широко відомим класом оптичних наносенсорів є волоконно-оптичні. Ці датчики використовують оптоволокна, які конічні на одному кінці, а типовий діаметр складає від 20 до 100 нм (рис.1.4.1). Хоча робота цих датчиків ґрунтується на тих же принципах, як звичайні волоконно-оптичні сенсори, їхній процес збудження досить сильно відрізняється. Оскільки діаметр конічного кінця волоконно-оптичного наносенсора значно менше, ніж довжина хвилі світла, що використовується для збудження, фотони не можуть вийти з кінчика волокна, порівнюючи з звичайними оптоволоконними сенсорами. Натомість, неоднорідні поля продовжують проходити через частину накінецьника конусоподібного волокна, що забезпечує необхідну енергію збудження. Через слабку природу цих явищ, збудження за допомогою такого датчика сильно локалізоване. Застосування даної оптики для отримання високо-локалізованих процесів збудження (тобто збудження ближнього поля) виникла з області досліджень, відомої як ближньо-польова оптична мікроскопія (БОМ) [8].

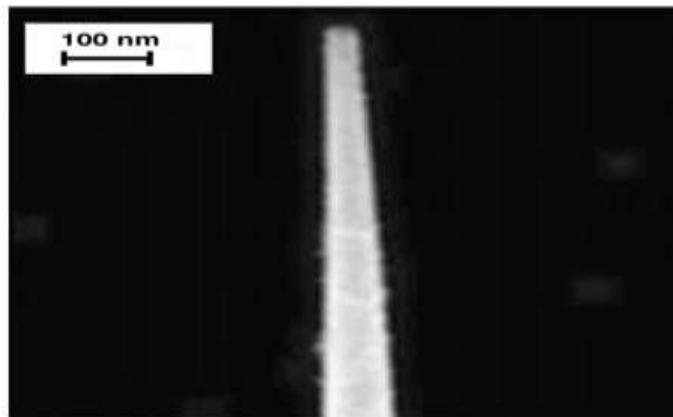


Рис. 1.4.1. Вигляд конічного оптоволоконного зонда. Діаметр накінецьника становить приблизно 40 нм.

Структура сенсора являє собою: розпізнавач аналіту та перетворювач сигналу (рис.1.4.2).

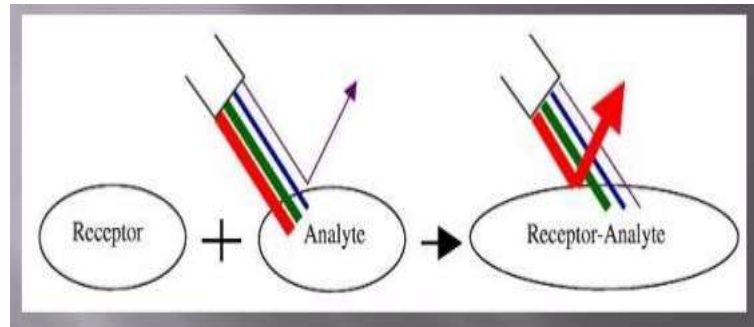


Рис. 1.4.2. Принцип роботи оптичного наносенсора.

Оптичне перетворення

Одним із фізичних явищ, на основі яких будується оптичне перетворювання, є флуоресценція. Флуоресценція є вельми чутливим, специфічним засобом для моніторингу активності клітин, а також певна кількість результатів можуть бути проаналізовані одночасно. Флуоресценція (або збудження) стимулюється лазерним випромінюванням певної довжини хвилі, сфокусованим в оптичне волокно, з'єднане через оптоволоконний кабель із досліджуваною речовиною, наприклад, кров'ю. Кабелі розроблені у такий спосіб, щоб вимірювати типові хімічні чи фізичні властивості зразків у конкретній матриці. Флуоресценція (чи стимульоване випромінювання) збирається від зразка й направляється назад по оптичному волокну до спектрометра, де зберігаються конкретні довжини хвилі для подальшого аналізу. Інтенсивність оптичного сигналу на типових довжинах хвиль переносить необхідну інформацію про фізичні або хімічні властивості досліджуваного зразка. Використання єдиного волокна як для передачі так і для прийому лазерного випромінювання відіграє важливу роль у клінічних оптичних сенсорах, оскільки значно зменшує розмір проби зразка й полегшує проблеми оптичного вирівнювання та фокусування випромінювання (рис.1.4.3).

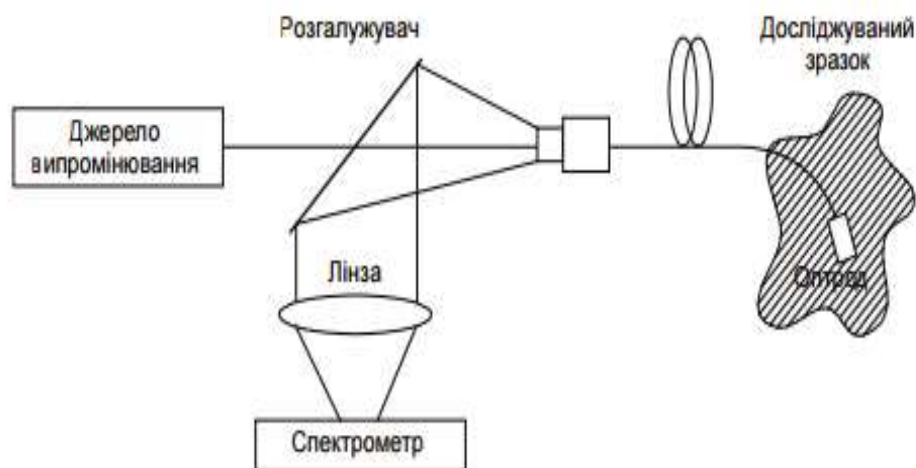


Рис.1.4.3. Зображення структурної схеми ВЛВФ .

Наступним є поверхнево посилене раманівське розсіювання (SERS). Гігантське комбінаційне розсіювання світла – ефект, що проявляється в збільшенні ($\sim 10^6$ і вище) інтенсивності ліній під час комбінаційного розсіювання світла на адсорбованих молекулах. У зарубіжній літературі зазвичай називають поверхнево посиленим раманівським розсіюванням (SERS – surface enhanced Raman scattering) [4]. Комбінаційні сигнали (рис.1.4.4) за своєю природою слабкі, особливо під час використання видимого світла збудження, оскільки невелика кількість розсіяних фотонів доступні для виявлення. Одним зі способів підсилювати слабкі сигнали комбінаційного розсіювання є використання поверхнево-посиленого комбінаційного розсіювання. У SERS використовуються нанорозмірні шорсткі металічні поверхні, які зазвичай виготовляють із золота (Au) або срібла (Ag). Під час проходження лазерного променя по поверхні зразка виникає сильно локалізоване (плазмонне) світлове поле. Коли молекула поглинає або розташована дуже близько до посиленого поля, то на поверхні можна спостерігати посилення комбінаційного сигналу. Комбінаційний сигнал може бути посилений ще більше, коли шорстку поверхню металу використовують у поєднанні з лазерним світлом, яке узгоджене з максимумами поглинання молекули. Цей ефект відомий як поверхнево-розширене резонансне комбінаційне розсіювання.

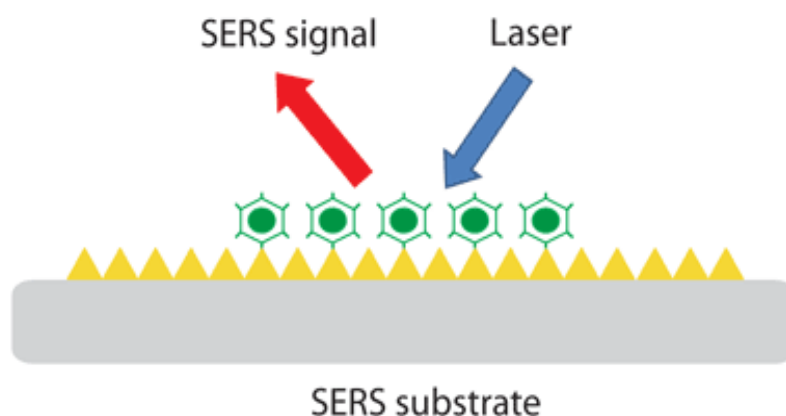


Рис.1.4.4. Концептуальна ілюстрація SERS.

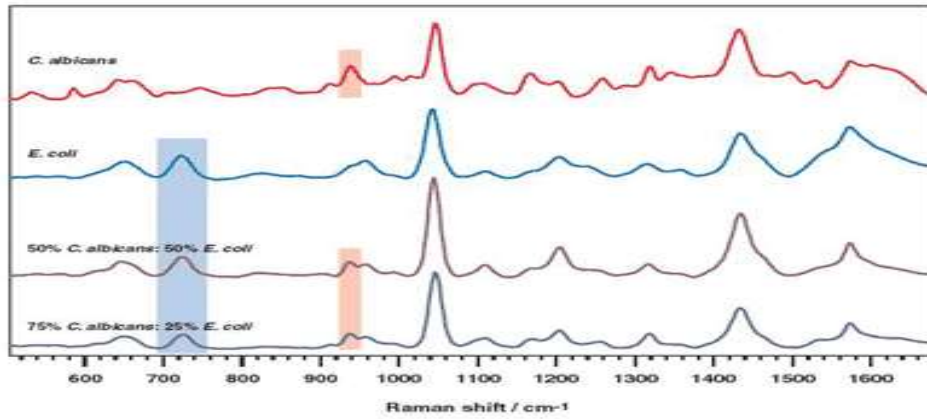


Рис.1.4.5. Приклад діагностики за допомогою SERS.

Примітка: Зображення спектрів SERS з чистого C. Albicans, чистої кишкової палички, а також суміші з двох. Характеристики піків позначені на затінених клітинах.

Поверхневий плазмонний резонанс (SPR) є ще одним із явищ нанооптичного перетворювача на основі якого здійснюється виявлення біологічних процесів [9]. Це оптичний метод вивчення шарів органічних чи біоорганічних молекул нанесених на поверхню золота або іншого благородного металу, взятого у вигляді тонкої плівки (рис.1.4.6).

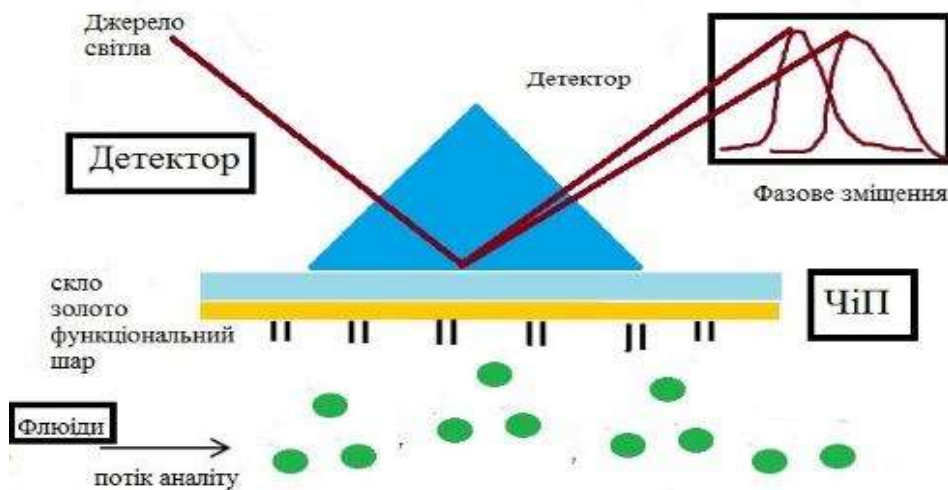


Рис.1.4.6.Приклад поверхневого плазмонного резонансу(SPR).

Електрони на поверхні золотих частинок колективно осцилюють у відповідь на опромінення світлом із певною довжиною хвилі. Водночас в спектрі відбитого світла з'являються піки, яких не було в спектрі збуджуючого світла. Якщо на поверхні наночастинок іммобілізовано білок, який може поглинати світло, і його частота поглинання перекривається з частотою плазмонного резонансу, то в піку розсіювання з'являється провал в тій області спектра, де поглинає білок.

Метод SPR-діагностики (рис.1.4.5) ґрунтується на порівнянні спектрів розсіювання наночастинок і наночастинок з іммобілізованим білком. Цей ефект, виникаючи на поверхні металевої плівки, поширюється в глиб розчину, згасаючи експоненціально як функція відстані. Взаємодії між молекулами змінюють згасаючу хвилю, що призводить до зміни характеристик поверхневого плазмона, які виражаються в зміні резонансного кута й показника заломлення в поверхневому шарі. Внаслідок зміни показника заломлення роблять висновки про взаємодію біомолекул. Цей метод дозволяє спостерігати за реакцією в реальному часі.

Класифікація оптичних наносенсорів

Оптичні давачі, які були розроблені до цього часу для внутрішньоклітинних вимірювань класифікують на два типи (рис.1.4.7): перший тип сенсора, де один компонент одночасно, як правило, флуоресцентний молекулярний зонд, який служить в якості розпізнавальної аналізованої речовини, а також оптичний перетворювач сигналу; другий тип, де розпізнавач аналіту й оптичний перетворювач різні. Другий тип давачів забезпечує синергетичний сигнал і підвищення селективності, а також контроль чутливості, які не можуть бути досягнуті з вільними молекулярними зондами.

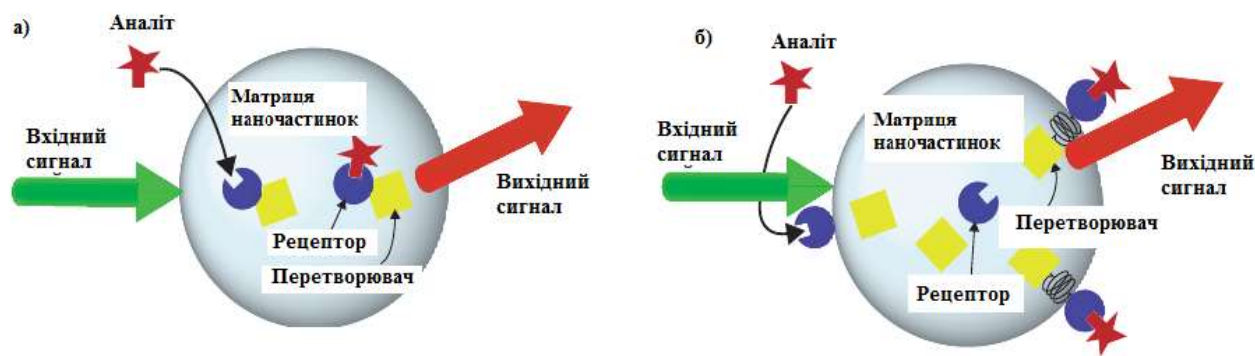


Рис.1.4.7. Схематичне представлення двох типів сенсорів.

Примітка: (а) тип 1, де один компонент служить у якості рецептора й перетворювача; (б) тип 2, де розділені рецептор і перетворювач але вони взаємодіють для того, щоб провести перетворення оптичного сигналу.

У першому типі сенсора, флуоресцентні або Рама-активні барвники або інкапсульовані, або ковалентно зв'язані з наночастинками полімерів або металів. Після зв'язування з аналітом відбувається спектральна зміна (гасіння флуоресценції/підвищення, зміна часу життя флуоресценції або зсув піку флуоресценції, SERS) барвників індикатора. Чутливість і селективність сенсора в основному залежать від барвника вбудованого індикатора, але також залежать від матриці наночастинки. У давачі типу 2, нефлуоресцентні селективні елементи або рецептори (ферменти, антитіло, ліганди або аптамери), зв'язані з наночастинками полімерів або металів. Прикріплення аналіту до рецептора викликає зміну оптичних індикаторів, які складаються з взаємодіючих флуоресцентних барвників або самих наночастинок. Обидва типи давачів були розроблені для внутрішньоклітинної діагностики.

1 тип сенсорів

Флуоресцентні сенсори використовують явище флуоресценції, яке полягає в емісії вторинних фотонів продуктами реакції взаємодії аналіту з рецептором під впливом збуджуючого випромінювання. Флуоресценція є результатом процесу переходу електронів у збуджений стан, що відбувається в деяких молекулах, які отримали назву флуорофорів або флуоресцентних барвників. Тривалість флуоресценції залежить від тривалості життя електронів у збудженому стані. Флуоресцентний барвник має молекулу, білок, або квантову точку, яка може маркувати досліджувані аналіти як білки, нуклеїнові кислоти, ліпіди, тощо. Наявність високочутливих, з високою вибірковістю люмінесцентних методів маркування, робить флуоресценцію оптичним методом молекулярного зондування, в мікромініатюрних вимірювальних системах, який широко використовується. Флуоресцентний сенсор має наступні складові елементи: джерело збуджуючого випромінювання; флуорофор; фільтри на довжину хвилі випромінювання вторинних фотонів, щоб ізолювати їх від фотонів збудження; фотодетектор, який реєструє вторинні фотони і виробляє відповідний електричний сигнал, пропорційний інтенсивності емісії вторинних фотонів. Для збільшення чутливості вимірювання та зниження межі детектування сенсор роблять з двома вимірювальними оптичними каналами опорним і реєструючим [10].

Один із типів флуоресцентних сенсорів розроблений для сприйняття H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} та Fe^{3+} . Конструкція включає флуоресцентний індикатор і еталонний барвник, захоплені або ковалентно пов'язані з наночастинкою.

Виключно для цього типу сенсора використовується наночастинка полікриламідю через її нейтральну й гідрофільну природу, що дозволяє іонам легко проникати в матрицю наночастинки і взаємодіяти з барвником індикатора. Барвниками індикатора зазвичай є флуоресцентні молекулярні зонди, проте інколи використовуються червоний флуоресцентний білок. Перший тип використовувався для внутрішньоклітинного визначення pH, Mg^{2+} , Ca^{2+} .

Прикладом цього є, логометричний кальцій нано-PABBLEs, що містить молекулярний зонд «Calcium Green-1» в якості барвника чутливого компонента й сульфородамін, в якості барвника посилення, які були використані для вимірювання, під час вивільнення кальцію з мітохондрій, після введення токсинів [8].

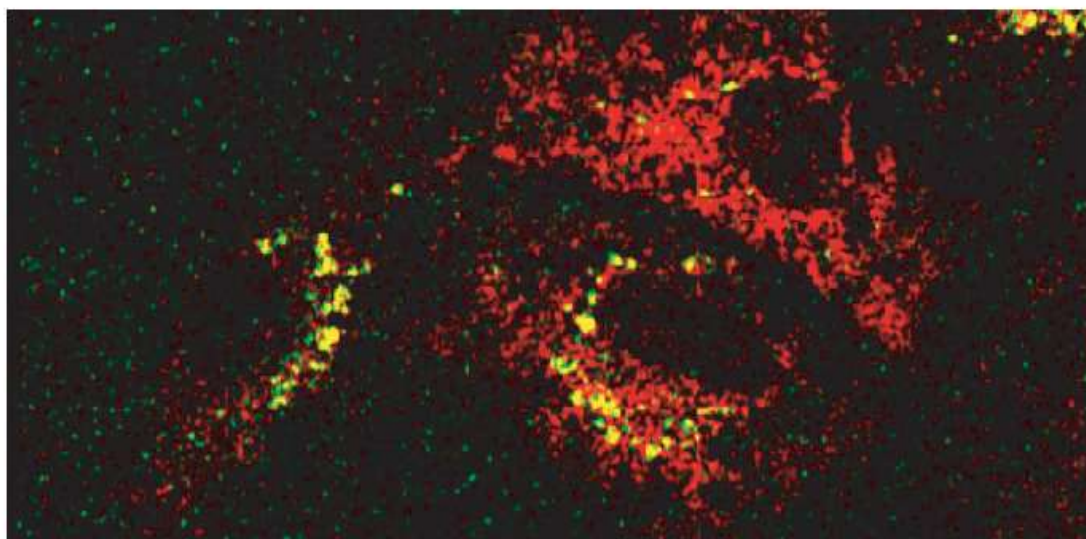


Рис.1.4.8. Зображення конфокальної мікроскопії 3 клітин гліоми C6, що містять «Calcium Green-1».

Флуоресценція сульфородаміна червоного кольору (опорний пік) на зображенні (рис.1.4.8), у той час як «Calcium Green-1» жовтий/зелений. Відношення інтенсивності «Calcium Green-1»/сульфородаміну дає гарне уявлення про клітинні рівні кальцію, незалежно від концентрації барвника або PABBLE, або інтенсивність флуктуацій джерела світла. Токсин, м-динітробензол (DNB), був введений у лівій стороні зразка (предметне скло мікроскопа) і дає можливість дифундувати вправо. Вплив DNB є важким порушенням мітохондріальної функції, з подальшим неконтрольованим вивільненням кальцію.

II тип сенсорів

Хемілюмінесценція також є перспективним оптичним методом для виявлення аналіту, в якому джерелом вторинних фотонів є безпосередньо фотохімічна реакція, або реакція ферментної мітки, індукована за допомогою хімічної реакції. Перевага цього методу в тому, що не потрібно використовувати ні джерело збудження вторинних фотонів, ні фільтри вторинних фотонів, що суттєво зменшує складові інструментальної похибки вимірювання, значення інтенсивності випромінювання вторинних фотонів.

Спосіб детектування хімічних та біологічних реакцій такими сенсорами не вимагає складного інструментарію, що значно знижує масу, габарити й підвищує транспортабельність аналітичних приладів. Хоча хемілюмінесценція пропонує простий метод виявлення для загального застосування LOC, тим не менш, особливістю таких приладів є необхідність використання в сенсорах високочутливих фотодетекторів з низьким рівнем власних шумів [11], що значно підвищує вартість не тільки сенсорів, але й усього вимірювального обладнання.

Даний тип давачів були розроблені для кобальту-, міді-, нікелю-, водню-, калію-, натрію-, срібла-, цинку- і хлорид-іонів. Наносенсори, які називають іонно-кореляційні REBBLEs були розроблені для Na^+ , K^+ і Cl^- іонів. Давач зроблений із полідецилу-метакрилата (ПДМА) та складається з трьох компонентів: нефлуоресцентного іонофору, який селективно зв'язується з іоном, флуоресцентного іон-селективного барвника водню, який грає роль індикатора, і ліпофільних добавок, які зберігають іонну силу. Функціонування всієї системи ґрунтується на наявності термодинамічної рівноваги, яка контролює іонний обмін (для зондування катіонів) або іони з екстракцією (для вимірювання аніонів), тобто в співвідношенні рівноваги на основі між різними видами іонів.

Ступінь протонування залежить від зміни флуоресценції водню іон-селективного барвника й пов'язана з концентрацією іона аналіту. Гідрофобну матрицю ПДМА вибирають так, щоб забезпечити локальну хімічну рівновагу між вбудованими компонентами в межах наночастинок у водній фазі. Внутрішньоклітинні вимірювання K^+ і Cl^- іонів були зроблені даним типом сенсора. ПДМА сенсори K^+ , були введені в клітини C_6 гліоми щура з використанням генної гарматної системи. Конфокальні зображення підтвердили, що давачі були локалізовані в цитоплазмі клітин. Відгук сенсорів REBBLE всередині клітин на додаток каїнової кислоти, показали збільшення концентрації K^+ , що й очікувалось. Інший давач K^+ на основі того ж самого механізму був розроблений з іншою матрицею, а саме полі-н-бутил акрилатом (ПнБА) з наносферою менше ніж 200 нм в діаметрі. Це дослідження показує, що композиція з трьох компонентів сенсора (іонофор, чутливі барвники водню

й ліпофільна добавка) впливають на характеристики сенсорів, такі як: динамічний діапазон, селективність і час відгуку. Слід зазначити, що селективність 2-го типу наносенсорів K^+ вища, ніж у 1-го типу K^+ з коефіцієнтом 1000-10,000.

Інший тип рН-наносенсор був розроблений шляхом покриття рН-нечутливої флуоресцентної кульки полістиролу (200 нм в діаметрі) з шаром поліаніліну (PANI) з товщиною всього кілька нанометрів. Звичайні PANI плівки не виявляють флуоресценції у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні, але вони відрізняються характерними рН-залежними спектрами поглинання, які зумовлені протонуванням і депротонуванням. Через перекривання флуоресцентних спектрів гранул зі спектрами поглинання поліаніліну, в флуоресценції відбувається зміни інтенсивності відповідно до змін рН [4].

Абсорбційні сенсори

Абсорбційні сенсори використовують методи вимірювання оптичної щільності, які передбачають визначення концентрації аналіту шляхом вимірювання ослаблення інтенсивності світла певної довжини хвилі, що пройшла через аналіт. У лабораторії, ослаблення світла зазвичай вимірюється за допомогою УФ-спектроскопії. УФ поглинання вперше було використано Густафсоном [12]. Основним недоліком методів виявлення поглинання на основі мікрофлюїдики, є те, що внаслідок зменшення об'ємів зразків, довжина оптичного шляху через зразок зменшується, а це знижує чутливість, відповідно до закону Ламберта. Тому основним недоліком адсорбційних сенсорів є великі габарити та вузький спектральний діапазон вимірювання.

Висновки до розділу 1

Різнманітні оптичні давачі на основі наночастинок розробляються разом із розвитком наноматеріалів. Ці давачі забезпечують мінімальні фізичні, а також хімічні перешкоди внаслідок поєднання їхнього невеликого розміру і їхньої захисної матриці наночастинок або поверхневих покриттів. Деякі, але не всі, з цих наносенсорів були успішно використані у внутрішньоклітинній діагностиці. Отримання хімічних або фізичних даних із однієї клітини або в певному місці в межах одного осередку, один з важливих майбутніх застосувань нанорозмірних давачів.

РОЗДІЛ 2. ВЗАЄМОДІЯ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ З РЕЧОВИНОЮ. ЛАЗЕРНИЙ ПІНЦЕТ

2.1. Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною

Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною охоплює як елементарні квантові процеси, так і макроскопічні явища, що виявляються в дії випромінювання на поглинаючі або прозорі середовища.

До макроскопічних явищ належать ефекти нелінійної оптики, пробій газів під дією сфокусованого лазерного випромінювання, динамічні ефекти під час дії потужних потоків лазерного випромінювання на конденсуючі речовини. Ці явища дають можливість вивчати поведінку різних речовин в сильних електромагнітних полях і високої щільності випромінювання.

Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною виявляється в трьох групах процесів під час: 1) генерації лазерного випромінювання; 2) розповсюдження випромінювання в середовищі; 3) безпосередньої дії випромінювання на речовину. Часто у фізиці ряд цих питань розглядають нероздільно, особливо процеси випромінювання і поглинання, оскільки в багатьох випадках вони оборотні й зазвичай розглядаються разом.

Взаємодія випромінювань різних ділянок електромагнітного спектра з речовиною різна. Вона залежить від роду і стану речовини, а також від природи випромінювання. Результати цих взаємодій є предметом вивчення сучасної оптики й лежать в основі квантової природи випромінювання, теорії будови атома й спектральних ліній, теорії парамагнетизму, ефекту Рамана і пояснення сил молекулярної взаємодії. Під час вивчення речовини в стані випромінювання або поглинання електромагнітної енергії оптичного діапазону застосовуються прилади з високою роздільною здатністю, які дозволяють виміряти випромінювання, поглинання й дисперсію, визначити розподіл енергії, час життя носіїв та ймовірності переходів.

При дії лазерного випромінювання на речовину виявляються такі ефекти: теплопровідність, конвекція, перевипромінювання, зміна агрегатного стану, утворення ударних і звукових хвиль в речовині, його іонізація, різні фотоелектричні і фотохімічні процеси. За такої умови природу речовини розглядають з точки зору її сприйнятливості до випромінювання і визначення взаємозв'язку властивостей речовини з оптичними процесами.

Інтенсивність випромінювання має найбільш важливе значення, під час дії випромінювання на речовину, яка забезпечується малим кутом розходження лазерного пучка. Монохроматичність грає другорядну роль, вона сприяє хорошему фокусуванню пучка. Когерентність випромінювання не впливає на ефекти дії лазерного випромінювання на речовину.

Електромагнітне випромінювання взаємодіє з речовиною через електричні заряди речовини і через рух цих зарядів, а явища можуть бути виражені лише умовно в рамках фізичної моделі і кількісних параметрів, що складає теорію електромагнетизму.

З розвитком квантової електроніки і створенням ОКГ з'явилася реальна можливість спостерігати ряд нових фізичних явищ, зумовлених взаємодією інтенсивного електромагнітного випромінювання з речовиною: генерація гармонік оптичного випромінювання, параметричні взаємодії, різного роду вимушене розсіювання випромінювання, самофокусування хвильових пучків у середовищі, які зараз посилено вивчаються як теоретично, так і експериментально і складають зміст нелінійної оптики. Крім того була виділена ще новіша і набагато менш розвинена галузь, що виникла з появою когерентних джерел випромінювання - нелінійна спектроскопія. Дослідження у цій галузі спрямовані на вивчення спектрів поглинання інтенсивного випромінювання в газах, рідинах і твердих тілах.

Дослідження лазерних пучків з густиною потужності випромінювання $10^8 \div 10^{10}$ Вт/см² показують, що є вельми помітна кількісна і якісна залежність характеру перебігу ефектів взаємодії випромінювання з речовиною від інтенсивності випромінювання. Розглянемо деякі із спостережуваних ефектів.

1. Зокрема, поляризація середовища P' за малої потужності випромінювання: $P' = N\alpha E = \chi E$, N - число атомів в 1 см³, а χ - макроскопічна лінійна сприйнятливість, яка залежить тільки від властивостей середовища. При дії потужного лазерного випромінювання залежність P' від E подається у вигляді степеневого ряду:

$$P' = \chi E + \chi E^2 + \theta E^3 + \dots \quad (2.1.1)$$

Коефіцієнти χ , θ називають нелінійними сприйнятливостями

$$\chi = \frac{1}{E} \quad \theta = \frac{1}{E^2} \quad (2.1.2)$$

2. Під час розповсюдження лазерного випромінювання в твердих тілах, рідинах і газах, електромагнітні хвилі не тільки відбиваються, але і взаємодіють з тепловими. Ефект зводиться до того, що падаюча і відбита хвилі складаються, утворюючи максимуми і мінімуми сумарного поля. У місцях середовища, де інтенсивність випромінювання найбільша (хвилі знаходяться у фазі), виявляється електрострикція - деформація речовини в зовнішньому

електричному полі, а величина цієї деформації пропорційна квадрату напруженості електричного поля - речовина стискається.

3. Ефект багатофотонного поглинання, за якого інтенсивне випромінювання поглинається набагато сильніше слабкого. Пояснення цього явища міститься в основному рівнянні теоретичної нелінійної оптики (2.1.1) для визначення поляризації середовища P' . Якщо доданок θE^3 у цьому рівнянні містить фазовий зсув, то крім нелінійної поправки до показника заломлення n середовища з'являється і нелінійна поправка до коефіцієнта поглинання середовища δ .

4. Резонансне просвітлення речовини в полі коротких лазерних імпульсів, тривалість яких менша характерного часу релаксації системи. У цьому випадку короткий потужний лазерний імпульс проходить через резонансне середовище, не зазнаючи ніякого поглинання.

5. Ефект самофокусування й самодефокусування лазерного випромінювання полягає в тому, що при деякій критичній потужності $P_{кр}$, замість звичайного дифракційного поширення початкового паралельного пучка спостерігається його стиснення. В деяких випадках при поширенні випромінювання потужних імпульсних лазерів в рідинах має місце само стиснення, що носить ударний характер, внаслідок чого настільки наростає електромагнітне поле, що викликає зміну стану середовища (пробій, фазові переходи і т.ін.). Фізична причина цього ефекту зводиться до зміни показника заломлення середовища в сильному електромагнітному полі ($P_{кр}$ наприклад, для сірководню $P_{кр} = 10$ кВт, а для скла – 1 Вт).

6. У різних середовищах (рідині, твердому тілі, газах) відбуваються внутрішні рухи, що призводять до зміни частоти випромінювання. Наприклад, теплові рухи молекул викликають зміну щільності середовища і показника заломлення, що зумовлює виникнення теплових акустичних хвиль і призводить до зміни довжини хвилі і напрямку поширення лазерного випромінювання в середовищі. Як наслідок такого явища у спектральній лінії частотою ω виникають бічні компоненти (сателіти) з частотою $\omega \pm \Omega_a$, де Ω_a – частота акустичної хвилі. До такого ж явища призводять і внутрішньо молекулярні коливання (коливання ядер в молекулі). В результаті з'являються сателіти з частотою $\omega \pm \Omega_i$, де Ω_i - частота внутрішньо молекулярних коливань. Разом з такими змінами частоти лазерного випромінювання акустичними хвилями у середовищі спостерігається дія лазерного випромінювання на акустичні коливання, тобто лазерне випромінювання викликає акустичний тиск, що досягає значення до 10 кВт.

Окрім розглянутих ефектів лазерні потоки високої інтенсивності, впливаючи на речовину, нагрівають її до температури 106 К (при швидкості

підвищення T порядку 10^{10}K/s), а також призводять до вторинних явищ: оптичного пробою газів (світлова іскра) і утворенню високотемпературної плазми. Практичне використання лазерного випромінювання пов'язане з його проходженням через воду і атмосферу і тому слід вказати на деякі особливості такого поширення лазерного пучка. У чистій воді без домішок розсіювання пучка практично відсутнє і зменшення інтенсивності пучка обумовлюється тільки поглинанням. Морська вода сильно послаблює променисту енергію: виняток становлять дуже низькі частоти і, зокрема, для $\lambda=0,48$ мкм, де при великих потужностях досягаються значні радіуси дії. При проходженні лазерного випромінювання через атмосферу мають місце такі явища: просвітлення атмосфери; вплив вітру і конвективного перемішування на прямолінійність розповсюдження випромінювання і характер його типів коливань; теплове дефокусування пучка, викликане підвищенням температури в каналі просвітлення; самофокусування випромінювання в результаті кінетичного охолодження атмосфери. Через туман найефективніше проходять лазерні імпульси, тривалість яких не менша часу просвітлення туману і не більша часу підвищення температури в каналі лазерного пучка. Найбільше послаблення лазерного випромінювання спостерігається при снігопаді, хоча незмінною зберігається апертура і розходження пучка. Зазвичай до висоти 12 км значне розширення пучка відбувається із-за турбулентності атмосфери [13].

2.2. Лазерний пінцет

Оптичний пінцет (англ. Optical tweezers), іноді «лазерний пінцет» або «оптична пастка» - науковий прилад, який дозволяє маніпулювати мікроскопічними об'єктами з допомогою лазерного світла (зазвичай випускається лазерним діодом). Він дозволяє прикладати до діелектричних об'єктів сили від фемтоньютонів до наноньютонів і вимірювати відстані від декількох нанометрів до мікронів. В останні роки оптичні пінцети почали використовувати в біофізиці для вивчення структури і принципу роботи білків.

Феномен утримання мікроскопічних часток у промені лазера був вперше описаний в 1970 р Артуром Ешкіним, співробітником компанії Bell Telephone Laboratories в США, який займався вивченням тиску світла на мікрооб'єкти. Надалі Ешкін і його колеги продемонстрували можливості оптичної пастки на основі інфрачервоного лазера захоплювати, утримувати і переміщати в просторі різні біологічні об'єкти, такі, як вірусні частинки, поодинокі бактеріальні та дріжджові клітини і органели в живих клітинах водоростей. Захоплені в оптичну пастку клітини продовжували ділитися, що свідчило про відсутність шкідливого впливу інфрачервоного лазерного випромінювання на біологічні об'єкти. Згодом один із співавторів А. Ешкіна Стівен Чу (Steven Chu) був удостоєний Нобелівської премії з фізики в 1997 р за роботу по захопленню

і охолодженню атомів за допомогою оптичної пастки, а сам Ешкін в 2018р за розробку оптичних пінцетів та їхнє застосування в біологічних системах.

Фізичні принципи

Маленькі діелектричні сфери взаємодіють з електричним полем, створеним пучком світла, внаслідок наведеного дипольного моменту. У результаті взаємодії цього диполя з полем, сфера втягується уздовж електричного градієнту поля до точки найвищої інтенсивності світла. Крім градієнтної сили, на сферу також діє розсіююча сила, викликана відбиттям світла від її поверхні. Ця сила штовхає сферу уздовж пучка світла. Проте, якщо промінь сильно сфокусований, градієнт інтенсивності долає силу світлового тиску [14].

Детальніший аналіз, проведений Ешкіним, базується на двох механізмах, дія яких залежить від розміру частинки. У атмосферній науці відомо, що частинка в повітрі розсіює світло по-різному залежно від свого розміру. Якщо розмір розсіюючих частинок набагато менший, ніж довжина хвилі світла, це розсіювання називається релеївським (від імені британського фізика лорда Релея). Релеївське розсіювання зростає із збільшенням частоти електромагнітної хвилі, тому при розсіюванні білого світла розсіяне світло матиме блакитний відтінок.

Відповідно світло, яке проходить прямо має червоний відтінок. Цей ефект відповідає за червоні барви заходу сонця і блакитний колір неба. Коли світло розсіюється на частинках (пил, дим, водяні крапельки), що мають розмір більший, ніж довжина хвилі світла, закони розсіювання складніші. Задачу про розсіювання світла сферою у загальному випадку, незалежно від розмірів сфери, розв'язав німецький фізик Густав Мі. Розсіювання Мі відповідає за білизну хмар (рис.2.2.1).

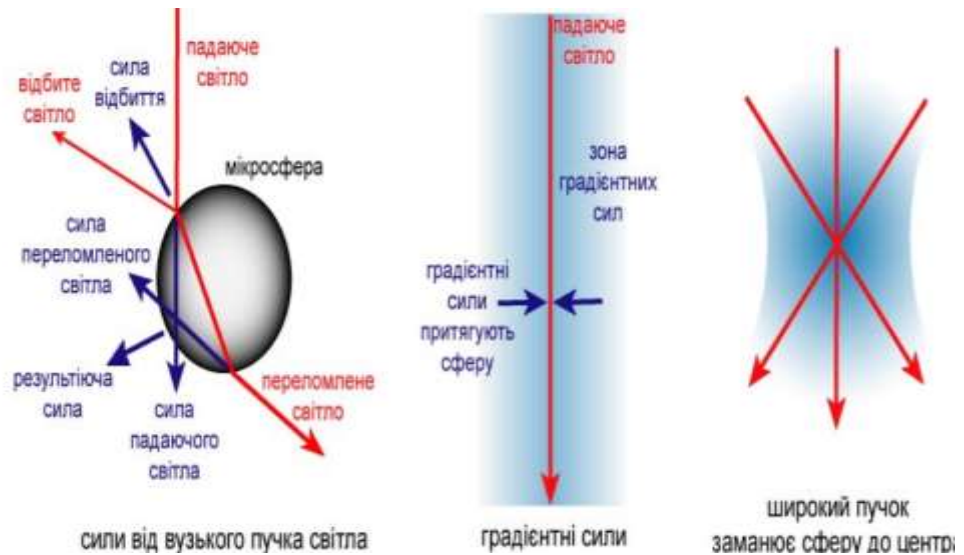


Рис. 2.2.1 Принцип роботи лазерних щипців у мієвському режимі.

Використовуючи ці ідеї, Ешкін висловив ідею, що оптичне мікроманіпулювання можна проаналізувати двома окремими методами, а саме, підходом хвильової оптики для великих частинок (діаметр частинки $d > \lambda$ довжини хвилі світла) і наближенням електричного диполя для релеївських частинок ($d < \lambda$).

Хвильова оптика

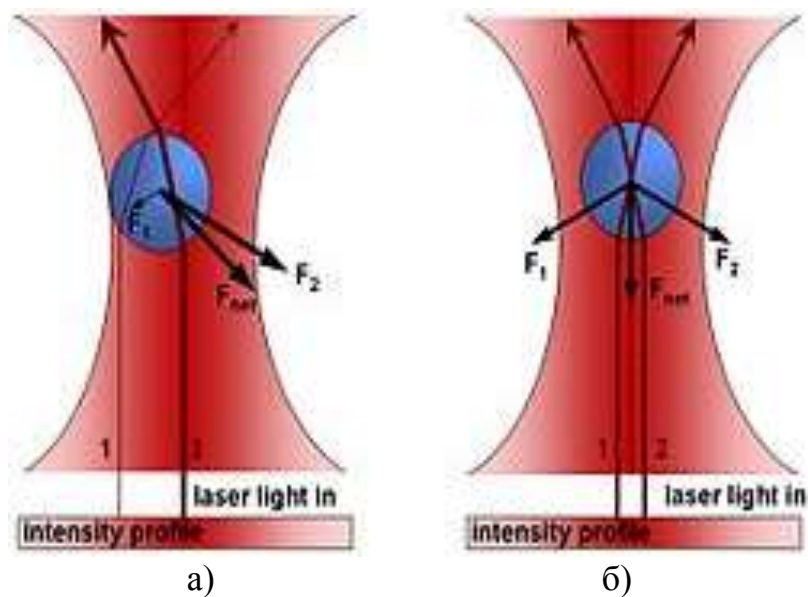


Рис.2.2.2. Розміщення частинки в лазерній перетяжці.

Коли куля зміщується від центру пучка, як на малюнку (а), найбільша зміна імпульсу променів із більшою інтенсивністю викликає появу сили, спрямованої до центру пастки. Коли куля розташована в центрі пучка, як показано на малюнку (b), сила вказує в бік звуження (рис.2.2.2).

Під час аналізу з використанням хвильової оптики, розгляд процесів заломлення і відбиття світла від мікросфери досить, щоб проаналізувати втягування в оптичну пастку.

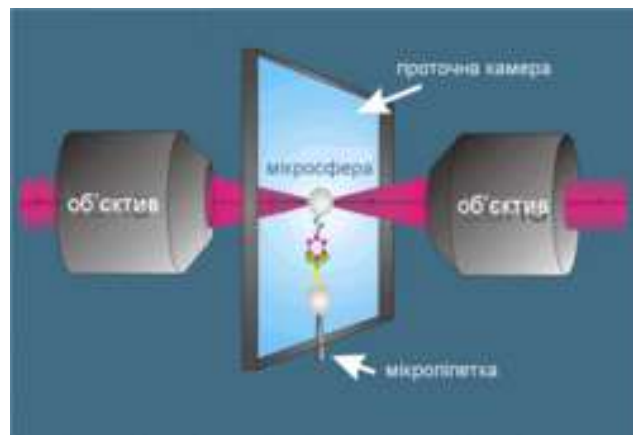


Рис.2.2.3. Маніпулювання мікросферою лазерними щипцями.

Найпростіший розрахунок діючих сил у межах підходу хвильової оптики ґрунтується на геометричній оптиці. Розгляд променя вказує на зміну імпульсу світла при віддзеркаленні і заломленні. Отже, ця зміна імпульсу (фотона як частки), згідно з другим законом Ньютона, буде призводити до виникнення сили.

Використовуючи просту діаграму променів і вектора сили, можна показати, що на мікросферу діють дві різні оптичні сили завдяки інерції падаючого і відбитого світла. Як це видно з діаграми, результуюча сила штовхає сферу в напрямку області найвищої інтенсивності променя. Така сила називається *градієнтною*.

Ешкін у своєму першому експерименті [15] використовував міліватний гаусівський пучок одномодовий (TEM_{00}) з довжиною хвилі 514,5 нм сфокусованого в пляму діаметром $w_0 = 6.2$ мікрона. Він рухав за допомогою цього пучка латексні сфери діаметром 0.51; 1.31 і 2.68 мікрона у воді і повітрі. Для сфер радіуса $r = 1,31$ мікрона поміщених у воду й потужності лазера $P = 19$ мВт швидкість сфер досягала 26 мкм/с. А з оцінки за формулою

$$v = \frac{2qPr}{3\pi\eta c\omega_0^2} \quad (2.2.1)$$

де q - частка світла ефективно відбитого від сфери (0.062), c - швидкість світла, η - динамічна в'язкість рідини (1 мПа·с для води) становить 29 $\mu\text{м/с}$.

А відповідна сила, яка діє на частинку, із закону Стокса складає:

$$F = 6\pi r \eta v = 730 \text{ фН} \quad (2.2.2)$$

В повітрі максимальна швидкість для крапель води діаметром 5 мікрон при потужності лазера 50 мВт склала 0,25 см/с [15].

Щоб досліджуваний об'єкт був нерухомий, необхідно компенсувати силу викликану тиском світла. Це можна зробити внаслідок застосування двох зустрічних пучків світла, які штовхають сферу в протилежних напрямках, або використовуючи сильно сфокусований гаусівський пучок (з високою числовою апертурою, $NA > 1.0$), щоб компенсувати тиск світла високою градієнтною силою.

З іншого боку, в релеївському режимі, частинки не обмежені за формою. Взагалі, для найменших частинок потрібна найменша сила притягання. Здебільшого, для пояснення робочого механізму лазерного пінцета для будь-якої форми частинок використовують модель

наведеного диполя. Електромагнітне випромінювання буде індукувати дипольний момент, або поляризацію, в діелектричній частинці. Сила взаємодії цього диполя зі світлом призводить до градієнтної сили притягання.

Наближення електричного диполя

У випадках, коли діаметр спійманої в пастку частинки значно менше, ніж довжина хвилі світла, умови задовольняють умові розсіювання Релея, і частинку можна розглянути як точковий диполь в неоднорідному електромагнітному полі. Сила, що діє на заряджені частки в електромагнітній області, відома як сила Лоренца,

$$F_1 = q \left(E_1 + \frac{dx_1}{dt} \cdot B \right) \quad (2.2.3)$$

Сила діюча на диполь обчислюється за сумою сил діючих на окремі заряди

$$F = F_1 + F_2 \quad (2.2.4)$$

$$F = q(E_1(x, y, z) - E_2(x, y, z) + \frac{d(x_1 - x_2)}{dt} \cdot B) \quad (2.2.5)$$

Через малу відстань $d = x_1 - x_2$ між зарядами в диполі можна розкласти електричне поле поблизу першого заряду.

$$F = q(E_1(x, y, z) + (d \cdot \nabla)E - E_1(x, y, z) + \frac{dd}{dt} \times B) \quad (2.2.6)$$

Зауважте, що E_1 скорочується. Розкриваємо дужки і замінюємо заряд, q на відстань d , поляризацією диполя $p = qd$ і отримаємо :

$$F = E (p \cdot \nabla) + \frac{dp}{dt} \times B = \alpha [E (E \cdot \nabla) + \frac{dE}{dt} \times B] \quad (2.2.7)$$

де у другій рівності припущено, що поляризація частки є лінійною функцією електричного поля (тобто $p = \alpha E$).

Тепер якщо використовувати два додаткових рівняння: рівняння з векторного аналізу і одне з рівнянь Максвелла:

$$\nabla \cdot (E \cdot \nabla) = \nabla \cdot \left(\frac{1}{2} E^2 \right) - E \times (\nabla \times E) \quad (2.2.8)$$

$$\nabla \times E = - \frac{\partial B}{\partial t} \quad (2.2.9)$$

Отримаємо

$$F = \alpha \left[\frac{1}{2} E^2 \nabla + \frac{d}{dt} (E \times B) \right] \quad (2.2.10)$$

Другий доданок в останній рівності - похідна за часом величини, яка пов'язана з постійним множником вектором Пойнтінга, який описує потужність випромінювання, яка проходить через одиничну площину. Припускаючи, що потужність лазера не залежить від часу, похідна цього доданка - нуль, і сила запишеться у вигляді [16]

$$F = \alpha \frac{1}{2} E^2 \nabla \quad (2.2.12)$$

Квадрат величини електричного поля дорівнює інтенсивності променя як функція координат. Тому, результат вказує, що сила діє на діелектричну частинку, при наближенні точкового диполя, є пропорційною градієнту інтенсивності пучка. Іншими словами, описана сила призводить до тяжіння частки в область з найвищою інтенсивністю. Насправді, сила, що виникає при розсіюванні світла залежить лінійно від інтенсивності променя, поперечного перерізу частинки і показника заломлення середовища, в якій розміщується пастка (наприклад, вода), та працює проти градієнтної сили в осьовому напрямку пастки, призводячи до того, що рівноважний стан зміщується трохи вниз від положення максимуму інтенсивності.

Лазерні щипці на альтернативних лазерних модах

Перші лазерні щипці працювали на одному гаусівському пучку (фундаментальна лазерна мода TEM₀₀). В 1986 році [17] А. Ешкін розвинув

концепцію однопроменевих лазерних щипців, що діють завдяки використанню лазерних мод високого порядку, тобто ермітівських гаусівських пучках (TEM_{xy}), лагерівських гаусівських пучках (Lg , TEM_{pl}) і бесселівських пучках (J_n).

Лазерні щипці на лагерівських гаусівських пучках мають унікальну можливість втягування в пастку частинок з високим оптичним відбиттям і поглинанням. Лагерівські гаусівські пучки також мають власний кутовий момент, який може обертати частинки [18,19]. Цей ефект спостерігається без зовнішнього механічного або електричного регулювання променя. Передаючи світло з круговою поляризацією і використовуючи хвильову пластинку, можливо надати гаусівському пучку спіновий орбітальний момент.

Окрім лагерівських гаусівських пучків, бесселівські пучки як нульового, так і вищих порядків, мають орбітальний момент, а також унікальну властивість утримувати одночасно багато частинок на деякій відстані одна від іншої [20].

Орбітальний момент пучків високого порядку також дозволяє їм керувати штучними наномашинами.

Вимірювання оптичних сил

У даний час сила притягання мікрочастинок світлом може бути виміряна як на одно- так і на двопроменевих лазерних щипцях. Нещодавно розпочались роботи по вимірюванню оптичних сил в голографічних лазерних щипцях з метою досягнення високої точності експерименту.

Основний принцип вимірювання оптичної сили лазерних щипців — передача імпульсу світла, пов'язана із заломленням світла на частинках. Зміна розповсюдження світла як в поперечному, так і в повздовжньому напрямках забезпечує силу, що діє на об'єкт. Тому щонайменш поперечна сила може бути виміряна за відхиленням пучка, який пройшов крізь частинку. Таке відхилення легко вимірюється за допомогою детектора осьової позиції. Найпростіший такий детектор — квадрантний фотодіод — пластинка, поділена на чотири сектори, з пучком світла сфокусованим в її центрі. Якщо мікрочастинка розташована в центрі оптичної пастки, на сектори фотодіода падає світло однакової інтенсивності і різниця сигналів з секторів дорівнює 0. Але, якщо на частинку діє зовнішня сила, вона зміщується від положення рівноваги в напрямку дії сили, змінюючи при цьому розподіл інтенсивності на фотодіоді. Відповідно, різниця сигналів з секторів стане ненульовою і буде пропорційна зовнішній силі.

Такий принцип може застосовуватися з будь-якими лазерними щипцями. Найбільшою проблемою при таких вимірюваннях є шум,

спричинений броунівським рухом. Однак, цим методом можна вимірювати сили порядку піконьютона та зсув порядку нанометра.

Висновки до розділу 2

Лазерне випромінювання, так само як і звичайне світло, може відбиватися, поглинатися, розсіюватися, перевипромінюватися біологічним середовищем, і кожний із цих процесів несе інформацію про мікро- і макроструктуру цього середовища, рух і форму окремих його складових. Механізм дії лазерного пінцета побудований на захопленні об'єкту полем гостро сфокусованого лазерного випромінювання, що формує ефективну просторову потенційну яму. За допомогою лазерного пінцету можна захоплювати, переміщувати, з'єднувати, проводити різні маніпуляції з об'єктами від декількох нанометрів до десятків мікрометрів. Сил, що виникають під час оптичного захоплення, досить, щоб проводити маніпуляції з клітинами і внутрішньоклітинними об'єктами

РОЗДІЛ 3. ПОБУДОВА МАТЕМАТИЧНОЇ МОДЕЛІ ОПТИЧНОГО НАНОСЕНСОРА НА ОСНОВІ ЛАЗЕРНОГО ПІНЦЕТА ТА ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ НАНОЧАСТИНКИ

3.1. Сили, які діють на діелектричну наночастинку в лазерному пучку

Побудуємо математичну модель вимірювальної системи з діелектричною наночастинкою, яка виконує функції зонда, та лазерного пінцета у ролі перетворювача вимірюваної фізичної або хімічної величини та розглянемо можливості проведення такою системою вимірювань скалярних та векторних величин у субмікронному об'ємі. Частинка, потрапляючи у поле вимірюваної величини, змінює своє положення відносно перетяжки лазерного пучка і вимірювальна система має перетворити варіації положення частинки у зміни параметрів вихідного оптичного сигналу.

Нехай частинка має сферичну форму, радіус a , густину ρ та показник заломлення n і частинка знаходиться в середовищі з густиною ρ_0 та показником заломлення n_0 . Нехай лазерне випромінювання з довжиною хвилі λ та потужністю P спрямоване вздовж осі Z і фокусується у згаданому середовищі за допомогою мікрооб'єктива з числовою апертурою $NA > 1$, формуючи перетяжку лазерного пучка, центр якого співпадає з початком декартової

системи координат, а частинка знаходиться у лазерному пучку і має координати (x, y, z) .

Розгляньмо процес вимірювання скалярної величини, наприклад, локальної зміни густини середовища $\Delta\rho$. Такі зміни спостерігаються у тонкому приповерхневому шарі твердих тіл.

3.2. Умови рівноваги наночастинки біля перетяжки лазерного пучка

У стані рівноваги на частинку діють сила тяжіння \mathbf{F}_g , сила Архімеда \mathbf{F}_{Ar} , розсіювальна сила \mathbf{F}_{sc} (тиск світла) та градієнтна сила \mathbf{F}_∇ , причому умовою рівноваги є $\mathbf{F} = 0$, де \mathbf{F} – рівнодійна цих сил (рис.3.2.1).

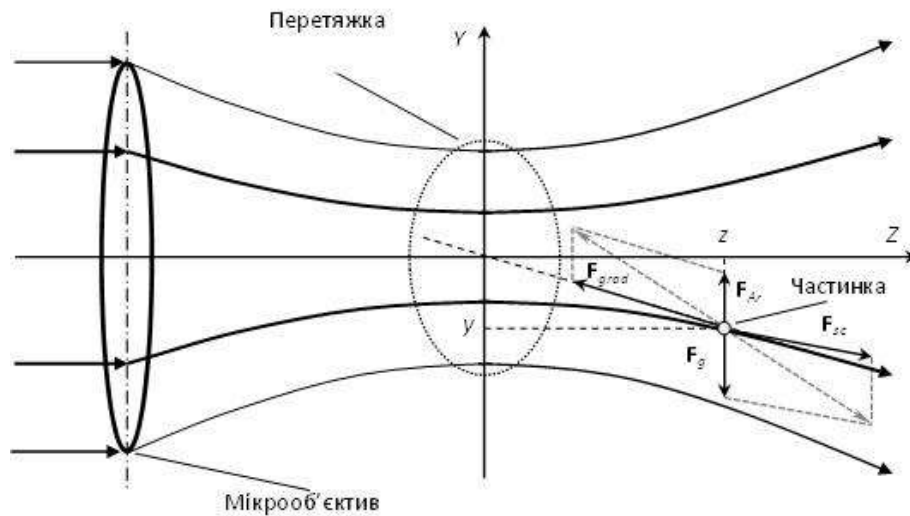


Рис.3.2.1. Частинка у стані рівноваги біля перетяжки лазерного пучка.

Умову рівноваги виразимо через складові сили \mathbf{F} вздовж осей X , Y та Z :

$$F_x = F_{sc,x} \pm F_{\nabla,x} = 0, \quad (3.2.1)$$

$$F_y = F_{sc,y} - F_g + F_{Ar} \pm F_{\nabla,y} = 0, \quad (3.2.2)$$

$$F_z = F_{sc,z} \pm F_{\nabla,z} = 0, \quad (3.2.3)$$

де у формулах (3.2.1–3.2.3) знак «+» відповідає умовам $x < 0, y < 0, z < 0$, знак «-» – умовам $x > 0, y > 0, z > 0$.

Розсіювальну силу можна описати формулою

$$\mathbf{F}_{sc} = \frac{8}{3} \pi k^4 (2a)^6 \frac{n_0}{c} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \mathbf{S}, \quad (3.2.4)$$

де k – хвильове число ($k = 2\pi/\lambda$), c – швидкість світла у вакуумі, \mathbf{S} – вектор Пойнтинга [21]. Замінімо вектори на їх модулі і врахуємо, що модуль вектора Пойнтинга можна наближено подати середньою інтенсивністю пучка I :

$$|\mathbf{F}_{sc}| = K_1 \frac{n_0 a^6 I}{c \lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2, \quad (3.2.5)$$

де $K_1 = 8,36 \cdot 10^5$. Проекції вектора сили на координатні осі можна знайти за формулами

$$F_{sc,x} = |\mathbf{F}_{sc}| \sin \arctan \frac{x}{z} = |\mathbf{F}_{sc}| \frac{x}{\sqrt{x^2 + z^2}}, \quad (3.2.6)$$

$$F_{sc,y} = |\mathbf{F}_{sc}| \sin \arctan \frac{y}{z} = |\mathbf{F}_{sc}| \frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}}, \quad (3.2.7)$$

$$F_{sc,z} = |\mathbf{F}_{sc}| \cos \arctan \frac{y}{z} = |\mathbf{F}_{sc}| \frac{z}{\sqrt{y^2 + z^2}}. \quad (3.2.8)$$

Для Гаусового профілю лазерного пучка середня інтенсивність випромінювання складає

$$I = I_0 \left[\frac{w_0}{w(z)} \right]^2 \exp \left[-\frac{2(x^2 + y^2)}{w^2(z)} \right], \quad (3.2.9)$$

де за радіусу перетяжки w_0 осьова інтенсивність пучка дорівнює

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2}, \quad (3.2.10)$$

а радіус пучка на відстані z від перетяжки –

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2} \right)^2}. \quad (3.2.11)$$

Виразимо інтенсивність випромінювання через потужність і врахуємо Гаусів профіль лазерного пучка:

$$I = \frac{2\pi w_0^2 P}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right] \quad (3.2.12)$$

Підставляючи співвідношення (3.2.12) у формулу (3.2.5), отримаємо

$$|\mathbf{F}_{sc}| = K_1 \frac{2\pi w_0^2 n_0 a^6 P}{c \lambda^4 (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \times \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right]. \quad (3.2.13)$$

Градiєнтну силу можна подати формулою

$$\mathbf{F}_V = \frac{16\pi a^3 n_0}{c} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \nabla |\mathbf{S}|, \quad (3.2.14)$$

де $\nabla |\mathbf{S}|$ – градієнт модуля вектора Пойнтинга, який наближено можна замінити градієнтом інтенсивності випромінювання ∇I [22]. Градієнт інтенсивності є векторною величиною, яку можна виразити через суму добутків одиничних векторів \mathbf{e}_x , \mathbf{e}_y та \mathbf{e}_z на відповідні окремі похідні:

$$\nabla I = \frac{\partial I}{\partial x} \mathbf{e}_x + \frac{\partial I}{\partial y} \mathbf{e}_y + \frac{\partial I}{\partial z} \mathbf{e}_z. \quad (3.2.15)$$

Тоді

$$F_{V,x} = -\frac{128\pi^4 w_0^4 a^3 n_0 P x}{c (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \times \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right], \quad (3.2.16)$$

$$F_{V,y} = -\frac{128\pi^4 w_0^4 a^3 n_0 P y}{c (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \times \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right], \quad (3.2.17)$$

$$F_{V,z} = \frac{64\pi^2 a^3 n_0 w_0^2 \lambda^2 P z}{c (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)^3} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \times \left[2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2) - \pi^2 w_0^4 - \lambda^2 z^2 \right] \times \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right]. \quad (3.2.18)$$

Рівнодійну сили тяжіння та сили Архімеда можна знайти за формулою

$$F_g - F_{Ar} = -\frac{4}{3} \pi a^3 (\rho - \rho_0) g, \quad (3.2.19)$$

де g – прискорення вільного падіння.

Підставляючи у формулу (3.2.1) співвідношення (3.2.6) та (3.2.16), у формулу (3.2.2) – (3.2.7), (3.2.17) та (3.2.19) і у формулу (3.2.3) – (3.2.8) та (3.2.18), отримаємо математичну модель, яка описує стан рівноваги лазерного пінцета:

$$K_1 \frac{a^3}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{1}{\sqrt{x^2 + z^2}} \mp \frac{64\pi^4 w_0^2}{(\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)} = 0, \quad (3.2.20)$$

$$\begin{aligned} & K_1 \frac{2n_0 a^6 w_0^2 P}{c \lambda^4 (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right)^2 \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right] \frac{y}{\sqrt{y^2 + z^2}} \mp \\ & \mp \frac{128\pi^4 w_0^4 a^3 n_0 P}{c (\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)^2} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) y \exp \left[-\frac{2\pi^2 w_0^2 (x^2 + y^2)}{\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2} \right] - \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho - \rho_0) g = 0, \end{aligned} \quad (3.2.21)$$

$$K_1 \frac{a^3}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{1}{\sqrt{y^2 + z^2}} \pm \frac{32\pi \lambda^2}{(\pi^2 w_0^4 + \lambda^2 z^2)^2} \left[2(x^2 + y^2) \pi^2 w_0^2 - \pi^2 w_0^4 - \lambda^2 z^2 \right] = 0. \quad (3.2.22)$$

3.3. Діелектрична наночастинка як чутливий елемент

Зв'язок між густиною та показником заломлення рідини можна задати формулою Лоренца–Лоренца:

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi N_A \alpha_0}{3M_0} \rho_0, \quad (3.3.1)$$

де N_A – число Авогадро, α_0 – поляризованість молекул рідини, M_0 – її молекулярна маса. Локальна зміна густини середовища на $\Delta\rho_0$ викличе зміну показника середовища на Δn_0 :

$$\Delta n_0 = \frac{2\pi N_A \alpha_0 (n_0^2 + 2)^2}{9M_0 n_0} \Delta\rho_0, \quad (3.3.2)$$

а це в свою чергу призведе до переміщення частинки на таку відстань

$$\Delta R = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2}, \quad (3.3.3)$$

щоб знову задовольнялись умови рівноваги (3.2.20) – (3.2.22).

Так само діелектрична частинка з поляризованістю α прореагує на локальне електричне поле \mathbf{E} , яке змінить рівновагу сил внаслідок появи додаткової сили

$$\mathbf{F}_E = \frac{\alpha}{2} \nabla |\mathbf{E}|^2. \quad (3.3.4)$$

Для реєстрації переміщення частинки використаємо схему фотоприймання (рис.3.3.1), в якій випромінювання, розсіяне на частинці, потрапляє на сферичні лінзи чотирьох загострених оптичних волокон, розташованих один навпроти одного на осях x та y площини перетяжки лазерного пучка, і спрямовується кожним волокном.

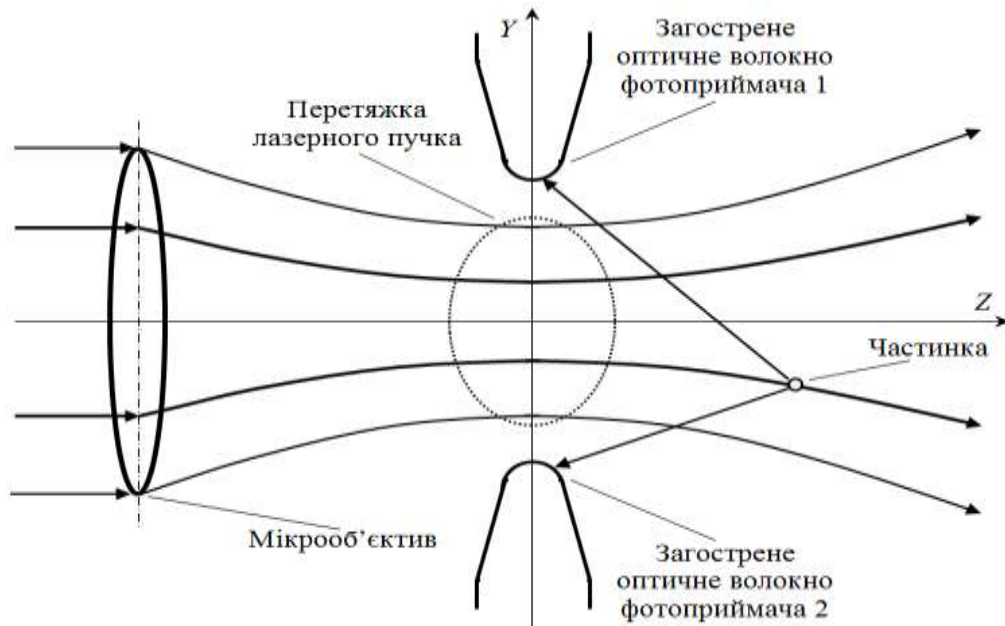


Рис.3.3.1 Реєстрація випромінювання, розсіяного на частинці.

Потужність розсіяного випромінювання, яке приймається волокном, можна знайти за формулою Релея [22]:

$$P_f = \frac{16\pi^5 n_0^6 a^6 r^2 I}{\lambda^4 L_2} \left[\frac{(n/n_0)^2 - 1}{(n/n_0)^2 + 2} \right]^2, \quad (3.3.5)$$

де r – радіус сферичної лінзи волокна, L – відстань між частинкою та сферичною лінзою волокна (декілька мікрометрів). Формула (3.3.5) доповнює рівняння моделі (3.2.20)–(3.2.22).

Висновки до розділу 3

Як видно з моделі, чутливість наносенсора залежить від багатьох факторів, зокрема, від потужності випромінювання, розміру та матеріалу частинки, положення оптичних волокон відносно перетяжки, фотоелектричного підсилення тощо. Модель дозволяє оптимізувати параметри вимірювальної системи для досягнення максимальної чутливості під час вимірювання конкретних фізичних або хімічних величин.

РОЗДІЛ 4. КОНСТРУКЦІЯ ОПТИЧНОГО НАНОСЕНСОРА

4.1. Оптична схема наносенсора

У даній роботі розроблено конструкцію оптичного наносенсора, який являє собою вимірювальну систему з діелектричною наночастинкою, яка виконує функції зонда, та лазерного пінцета в ролі перетворювача вимірюваної фізичної або хімічної величини (рис.4.1.1).

Випромінювання лазерного діода формується коліматором у широкий паралельний пучок, який заповнює собою вхідну апертуру мікрооб'єктива, що потрібно для створення максимально можливого для даного об'єктива градієнта електричного поля лазерного випромінювання. Мікрооб'єктив фокусує лазерне випромінювання в кюветі з водою та діелектричною наночастинкою. Частинка захоплюється перетяжкою лазерного пучка і утримується у стані рівноваги, яка настає внаслідок урівноваження розсіювальної сили (сили тиску), градієнтної сили, а також сил тяжіння та Архімеда.

Поява додаткової сили, викликаної дією на частинку поля вимірюваної величини, переводить частинку з одного положення рівноваги в інше. Задачею волоконно-оптичного датчика, розміщеного поблизу перетяжки лазерного пучка, є вимірювання переміщення наночастинки з одного положення рівноваги в інше. Випромінювання, розсіяне на частинці, потрапляє на сферичні лінзи чотирьох загострених оптичних волокон, які передають випромінювання на фотодіоди. Сигнал з фотодіоду потрапляє на НЧ підсилювач, а потім підсилений сигнал подається на аналого-цифровий перетворювач (АЦП). Зрештою перетворений цифровий сигнал потрапляє до комп'ютера, де відбувається його оброблення.

Для візуалізації оптичного захоплення частинки розсіяне на ній світло потрапляє через мікроскоп на чутливу матрицю цифрової камери, підключеної до комп'ютера.

Для спостереження за захопленням об'єктом в установці зазвичай використовується мікроскоп, на основі якого лазерний пінцет. У зв'язку з тим, що захоплені частинки мають розміри менше 1 мкм, збільшення мікроскопа має бути досить великим. Як правило, при побудові оптичних пінцетів використовують мікроскопи зі збільшенням порядку 1500х. При використанні в мікроскопі 100-кратного об'єктива таке збільшення може бути досягнуто шляхом використання окуляра з кратністю близько 20х.

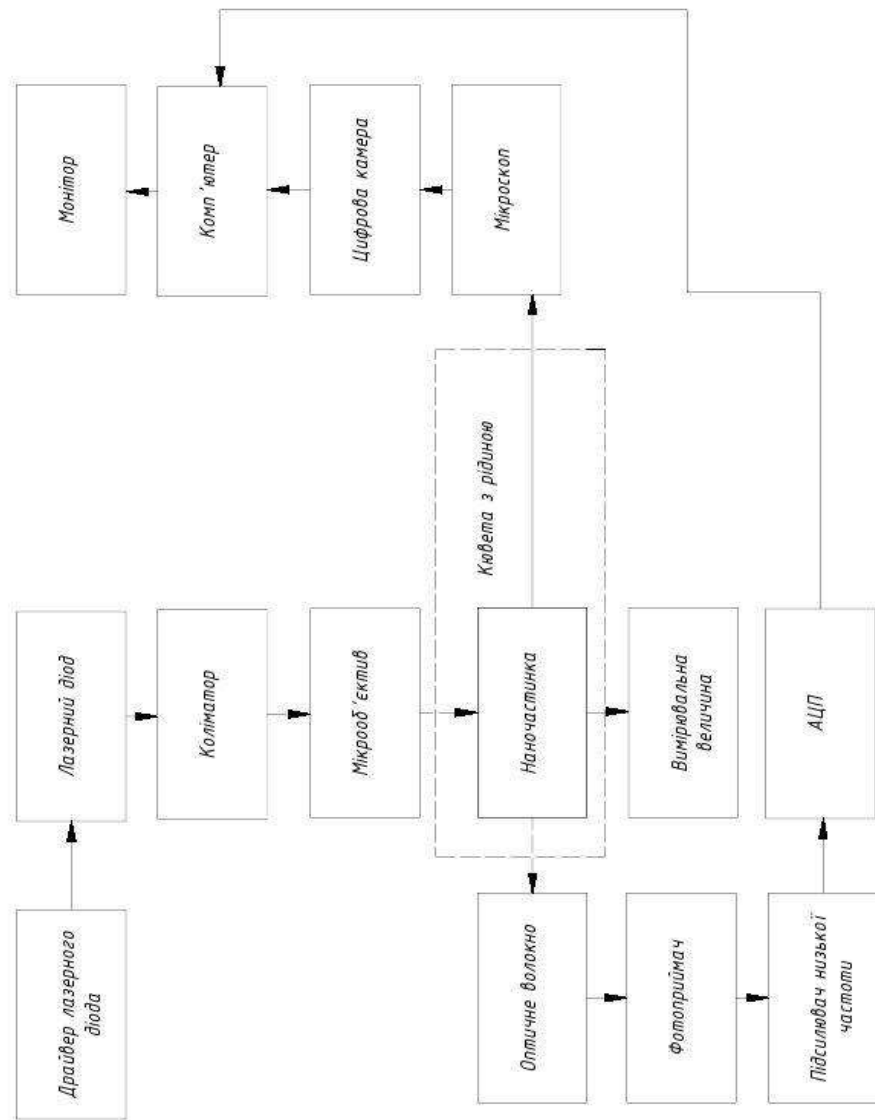


Рис.4.1.1 Структурна схема оптичного наносенсора

Особливості конструкції

Дана конструкція являє собою структуру, яка складається з двох частин: лазерного пінцета, в ролі вимірювального перетворювача та діелектричної наночастинки, в ролі зонда. Однопроменева схема лазерного пінцета, як правило, складається з наступних частин:

1. Лазера з жорстко сфокусованим лазерним променем, за допомогою якого проводиться захоплення об'єктів.
2. Трикоординатний столик, що дозволяє плавно переміщати зразок щодо точки фокусування лазерного променя в трьох взаємно перпендикулярних напрямках з мікрометричною точністю.

3. Система спостереження за експериментом на основі мікроскопа з великим збільшенням. Для фокусування лазерного променя використовується об'єктив мікроскопа, а для спостереження за об'єктом служать як об'єктив мікроскопа, так і окуляр, що входить в його схему.

Лазер. При виборі лазера для установки слід враховувати наступні характеристики: форма променя, астигматизм, модовий склад, потужність і довжина хвилі випромінювання. Перші три характеристики визначають, наскільки добре об'єктив буде фокусувати лазерний пучок в світлову пляму мінімального розміру.

Потужність лазера з одного боку впливає на силу захоплення мікрочастинки, а з іншого – на величину енергії, що поглинається в частинці. Поглинута енергія нагріває частинку, внаслідок чого змінюються властивості як частинки, так і рідини, в якій вона знаходиться.

Довжину хвилі лазерного випромінювання слід вибирати, виходячи з того, з якою метою буде використовуватися ця установка. Для захоплення небіологічних об'єктів можуть бути використані лазери практично з будь-якою довжиною хвилі видимого світла, якщо коефіцієнт поглинання енергії на цій довжині хвилі дуже малий.

Біологічні зразки, як правило, сильно поглинають електромагнітне випромінювання у видимій області. В інфрачервоному діапазоні вони поглинають значно менше, отже, для біологічних зразків повинні використовувати лазери з довжинами хвиль 750–1100 нм.

В табл. 4.1.1 наведені параметри лазерного діода, використаного в лазерному пінцеті.

Таблиця 4.1.1. Параметри лазерного діода

Параметр	Значення
Довжина хвилі	650 нм
Вихідна оптична потужність	50 мВт
Випромінювання	Одномодове
Спектральна ширина	2 нм
Розходження пучка	44 x 20°
Робочий струм	230 мА

Робоча напруга	2.2—6 В
----------------	---------

Для живлення будь-якого лазерного діода необхідний драйвер, який допоможе безпечно живити його, формуючи постійний струм. Ідеальний драйвер ЛД можна представити як джерело постійного струму, яке забезпечує постійне значення струму лазерного діоду, необхідне для конкретної реалізації. Нижче представлена принципова електрична схема драйвера лазерного діода (рис. 4.1.2).

Драйвер за напруги живлення у межах від 2,2 до 6 В підтримує номінальний струм лазерного діода $I_0 = 230$ мА з точністю 1%.

Коліматор використовують в схемі для створення пучка паралельних променів. Для схеми був обраний коліматорний модуль *Aixiz* 12x30 мм для лазерних діодів діаметром 5,6 мм ТО-18. Коліматор містить акрилові лінзи для діапазону випромінювання 200–1100 нм.

Електричне коло	Контакт
+5В	1
GND	2

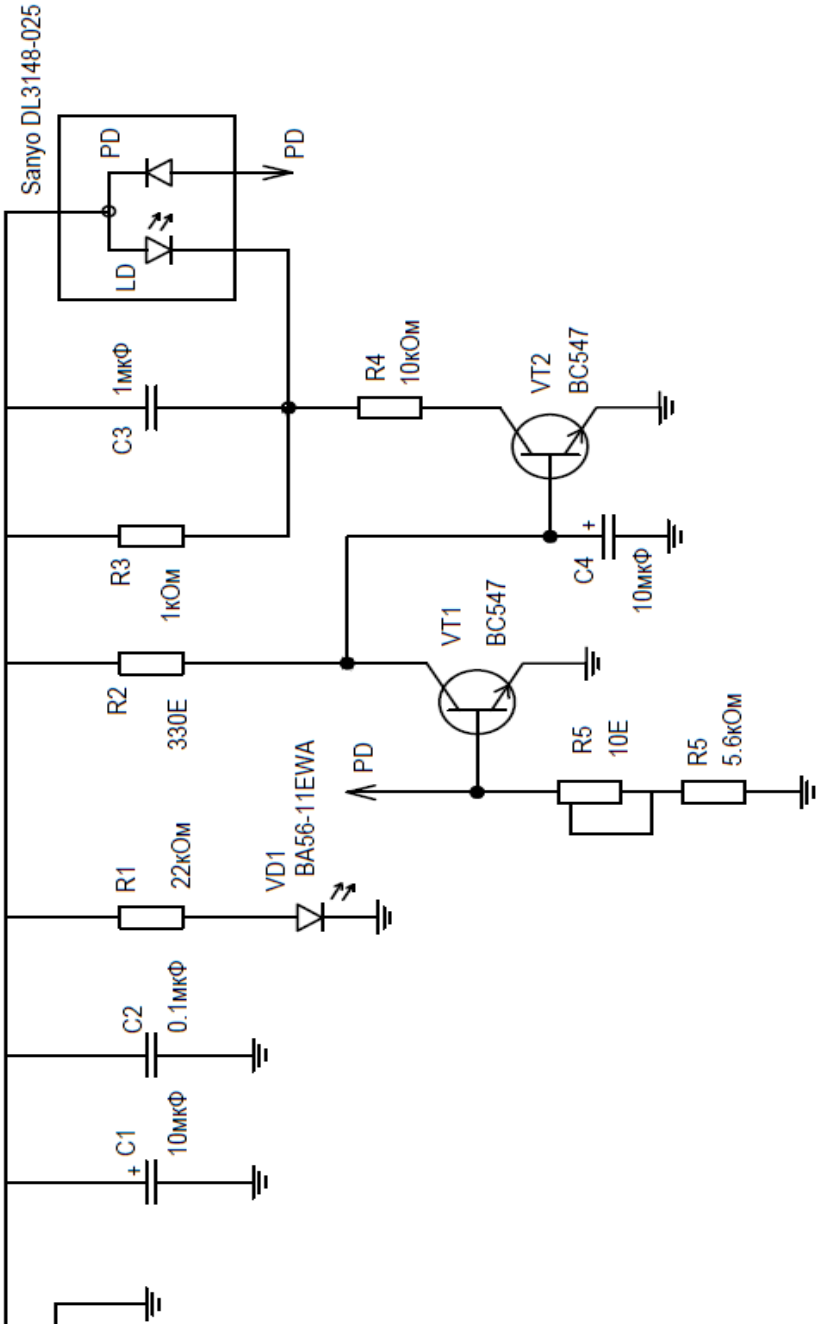


Рис. 4.1.2. Принципова електрична схема драйвера ЛД.

Цифрова камера. Для передачі оптичного зображення на комп'ютер використано веб-камеру *Асте СА11*, параметри якої наведено в табл.4.1.2

Таблиця 4.1.2. Параметри веб-камери Асте СА11

Параметр	Значення
Роздільна здатність	1280x1024
Сенсор CMOS	4.86 x 3.64 мм
Інтерфейс	USB 2.0
Максимальна частота кадрів	30 кадрів/с
Фокусна відстань	Від 5 см до безкінечності

Мікрооб'єтив – це найбільш важливий компонент даної оптичної системи. На нього покладено дві головні задачі: 1) Формування гостро сфокусованого лазерного променя; 2) Первинне формування зображення, що розсіюється захопленою частинкою.

Виходячи з цього, можна зробити висновок, що спотворення, що вносяться недосконалим об'єктивом, істотно знижують якість спостереження. Таким чином, об'єktiv визначає максимально досяжну якість зображення об'єкта, досліджуваного за допомогою мікроскопа.

Для даної оптичної схеми мікрооб'єktiv повинен задовольняти деяким вимогам, а саме мати велике збільшення та велику числову апертуру. У розрахунках було використано імерсійний мікрооб'єktiv *Systematix SX07-230-006* зі збільшенням 100x та числовою апертурою 1,25 (у воді).

Інтерференційний фільтр пропускає на фотоприймач тільки лазерне випромінювання, гасячи будь-яке фонове засвічування. Завдяки явищу багатопроменевої інтерференції в тонких діелектричних плівках інтерференційний фільтр забезпечує ширину лінії пропускання 0,1—0,15 нм у діапазоні 650 нм.

Фотодіод. В конструкції лазерного пінцета в якості фотоприймача використано Si-фотодіод, який має високу чутливість в діапазоні від видимого до ближнього ІЧ випромінювання та низький темновий струм. Параметри фотодіода наведені в табл. 4.1.3.

Таблиця 4.1.3. Параметри Si-фотодіода

Параметр	Значення
Довжина хвилі	650 нм
Спектральний діапазон	320-1000 нм
Макс. темновий струм	20 пА
Макс. робоча частота	250 МГц
Чутливість	0,35 А/Вт
Розмір активної ділянки	2.4 x 2.8
Температурний діапазон	-20 +70 °C

НЧ підсилювач. В даній схемі низькочастотний підсилювач використовується для підсилення малопотужного сигналу з фотоприймача до рівня, достатнього для аналого-цифрового перетворення. Параметри підсилювача наведені в табл. 4.1.4.

Таблиця 4.1.4. Параметри низькочастотного підсилювача

Параметри	Значення
Діапазон робочих частот	20 Гц – 120 кГц
Мінімальна вхідна напруга	1 мВ
Максимальна вихідна напруга	6 В
Коефіцієнт підсилення	35 дБ
Вихідна потужність	0,6 Вт

АЦП. В якості АЦП використано перетворювач ADC3221 з роздільною здатністю (розрядністю) 12 біт та частотою вибірки 25 МГц.

4.2. Технологія виготовлення діелектричних наночастинок

Нанорозмірні частинки діелектриків є основою широкого класу сучасних керамічних матеріалів, що володіють величезним різноманіттям властивостей, що дозволяють їх ефективно використовувати в електроніці, індустрії матеріалів, медицині та інших областях. Властивості керамічних, так само як і всіх наноматеріалів, залежать від композиції, мікроструктури, ступеня агломерації, розміру і форми частинок. Останні можуть бути виготовлені у твердій, рідкій

або газовій фазах за допомогою відомих методів синтезу: твердофазний синтез, роздрібнення в кульових млинах, плазмовий синтез, золь-гельний метод, методи акустохімії, лазерна абляція, синтез в мікрохвильовій плазмі, іонне розпилення та ін.

Метод плазмового синтезу

Метод плазмового синтезу, який можна характеризувати як високотемпературний синтез, є одним з прогресивних сучасних процесів, який дозволяє проводити синтез більшості сучасних нанокерамічних матеріалів [23].

Даний метод полягає в забезпеченні тісного контакту між твердими прекурсорами (оксиди металів, пірооксиди, неорганічне і органічне паливо). При цьому дифузія атомів в процесі горіння залежить від температури суміші і контактної площі частинок. Зазвичай дані реакції при помірних температурах супроводжуються інтенсивною агломерацією часток у більші, що негативно позначається на фізико-хімічних властивостях, що потребуються. Однак агломерація і зростання часток можуть бути придушені при використанні розплавів солей лужних металів [24]. Ці компаунди можуть бути введені спеціально в суміш або можуть формуватися в процесі горіння. Показано, що при цьому можуть бути покращені термодинамічні характеристики реагуючого середовища, що підвищує вихід реакцій і дозволяє формувати пасивовані ультрадисперсні керамічні нанопорошки [25]. Висока температура сольових розплавів сприяє також мікроструктурним змінам в робочій суміші, які покращують фізичні властивості продукту. Подібна технологія дозволяє успішно формувати нанопорошки з ряду комплексних оксидів (BaTiO_3 , $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, PZT), які особливо цікаві для сучасної електронної інженерії.

На рисунку 4.2.1 наведені типові мікрофотографії PZT (Pb-Zr-Ti) нанопорошків, синтезованих з суміші $0,35\text{Pb}_3\text{O}_4$ - $0,48\text{TiO}_2$ - $0,52\text{ZrO}_2$ - $0,35 (\text{KClO}_3 + 1,5\text{C})$ при двох значеннях тиску суміші - 0,5 МПа (а) і 5 МПа (б). Видно що підвищення тиску сприяє формуванню практично ідеальної сфери.

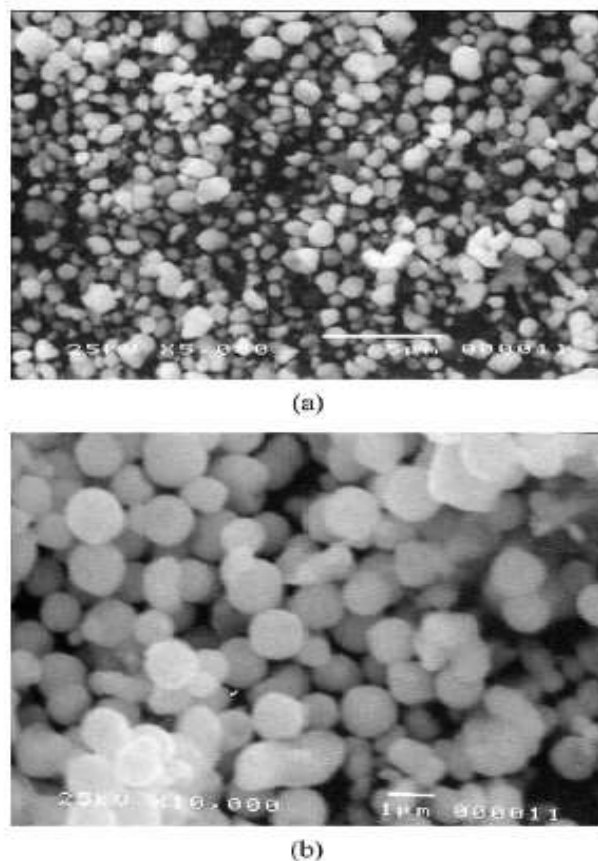


Рис.4.2.1. Типові мікрофотографії PZT (Pb-Zr-Ti)

Примітка: при двох значеннях тиску - 0,5 МПа (а) і 5 МПа (b)

Серед неоксидних керамічних матеріалів найбільш використовується карбід вольфраму WC, внаслідок його високої твердості і низького коефіцієнта термічного розширення. Наноструктуровані WC порошки необхідні, зокрема, для виробництва WC-Co твердих сплавів. Виробництво таких порошків можливе методами сухого розпилення (spray drying) [23], механічного роздрібнення [25], хімічного осадження з парової фази (CVC) [26].

Використання плазмових технологій для цієї мети досить перспективне, маючи на увазі потенційні можливості цього методу. Аналіз, виготовлених цим методом WC нанопорошків, з розміром частинок менше 100 нм, показав дуже гарну якість [27].

Таким чином, розплавлені солі лужних металів, незважаючи на їх інертність по відношенню до первісної суміші, грають ключову роль в підвищенні ефективності плазмової технології і можуть розглядатися як ідеальне реактивне середовище. Можна вважати, що така методологія має великі потенційні можливості для промислової реалізації. С метою розширення області матеріалів

для синтезу наночастинок використовується також електродуговий метод, а як джерело нанofазних матеріалів використовуються металоорганічні з'єднання [28].

Метод хімічного осадження з парової фази (CVC)

У методі хімічного осадження з парової фази (CVC) ключовими параметрами є час існування газової фази, температура в реакторі і концентрація первинних частинок в транспортуючому газі. Такий процес є ефективним джерелом наночастинок різноманітних матеріалів (SiC , Si_3N_4 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 та інших тугоплавких компонентів). Аморфні Si_3N_4 , Si/C/N , а також кристалічні SiC нанопорошки можуть бути синтезовані з високою ефективністю (250 г/ч) в газofазних реакціях з лазерним індукуванням при використанні дешевих гексаметидісілазана (HMDS) і NH_3 (або H_2) [28]. Температура реакції, яка контролюється витратою газу, сильно впливає на композицію порошку і його кристалічність. Аморфний порошок Si/C/N з різним відношенням N/C (0,1 - 6) синтезувався при різних температурах.

У типовому експерименті прекурсор випаровують при нагріванні і під тиском інертного газу направляють в реакційну зону, де і відбувається його перетворення в нанопродукт (рисунок 4.2.2). Багато реакцій хімічного осадження вимагають присутності каталізатора, який грає роль затравки для кристалізації.

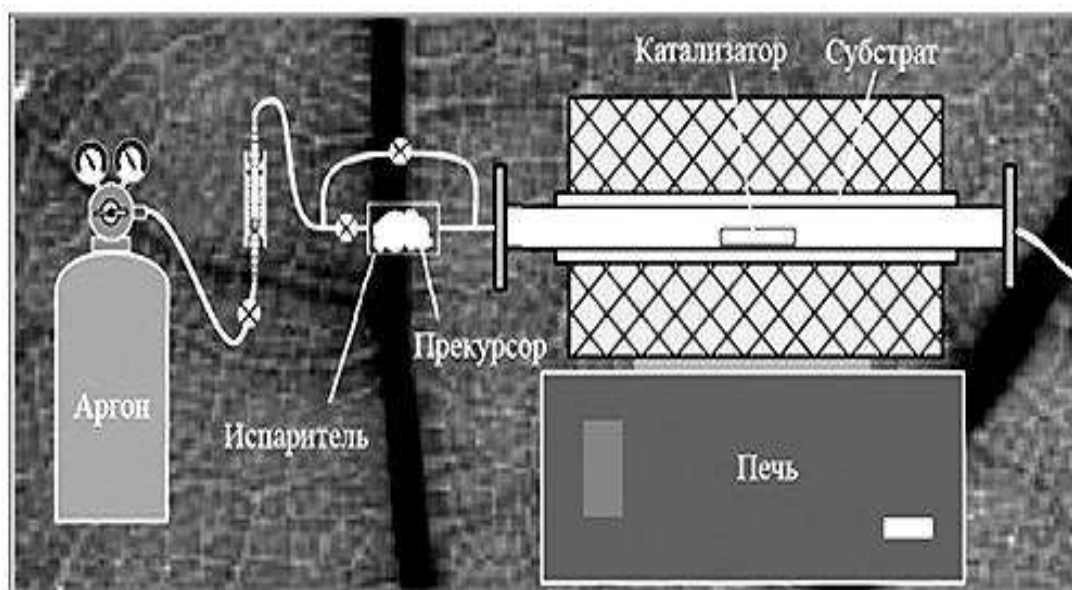


Рис. 4.2.2. Схема пристрою для хімічного осадження наночастинок з парової фази.

Крім наночастинок великий інтерес, для більш повного розкриття нових фізичних і хімічних властивостей наноматеріалів, представляють так звані одновимірні (1-D) наноструктури (нанодротики або наностержні, нанотрубки, наноплівки). В останнє десятиліття розроблені різні технології синтезу таких наноструктур. Серед них основними є методи синтезу в паровій фазі, включаючи каталізаційний [29], шаблонний (template) [30], оксидний [31] методи.

Ефективність останнього і механізм росту одновимірних структур з нітриду германію Ge_3N_4 , який є одним з важливих діелектричних матеріалів в напівпровідникових технологіях, вивчені в роботі [32].

Установка для синтезу таких нанодротів представляє собою горизонтальну трубчасту високотемпературну піч і систему газового контролю. В якості робочої використовувалась суміш Ge нанопорошку (99,999%), порошку SiO_2 (99,99%) і чистого вуглецевого активованого нанопорошків в пропорції 1: 1: 0,5 (всього 3 г). Робочий газ - суміш азоту і NH_3 . Температура реакції 1123 К. Тривалість процесу синтезу 180 хв.

Типові морфології продуктів синтезу наведені на рисунку 4.2.3. Видно, що більшість нанодротиків мають діаметр в діапазоні 80 - 200 нм і довжину кілька десятків мікрон.

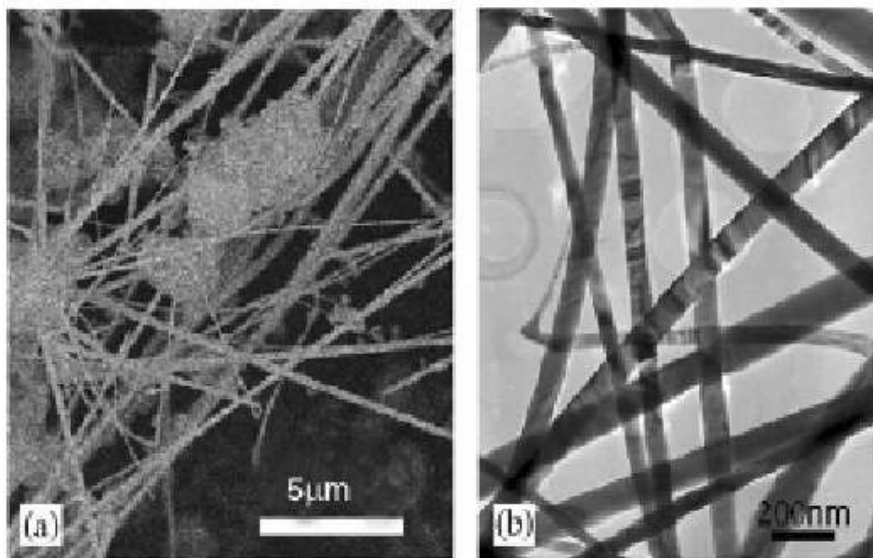


Рис.4.2.3. Типові морфології продуктів синтезу .

Більш точний розподіл по діаметру представлено на рисунку 4.2.4.

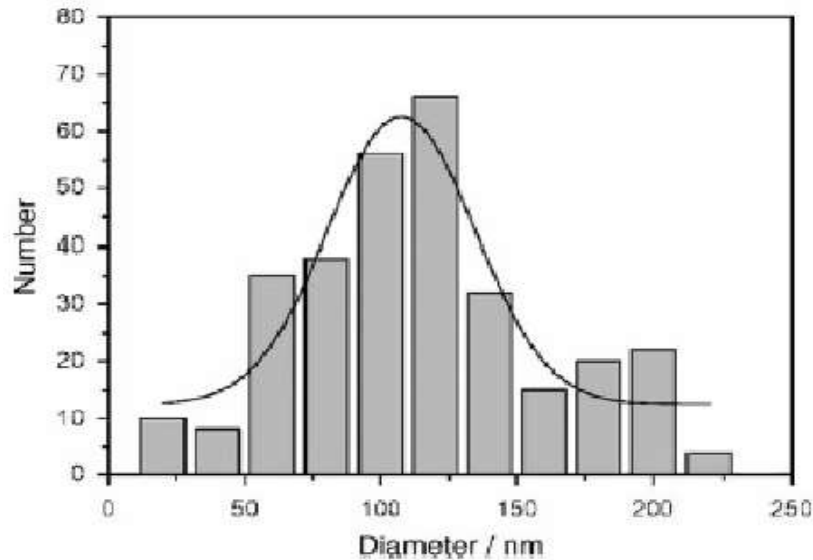


Рис.4.2.4. Розподіл по діаметру нанодотів.

Процес зростання нанодотів α - Ge_3N_4 може бути охарактеризований як парофазна реакція в присутності каталізатора SiO_2 . Роль останнього полягає в сприянні формуванню летючого оксиду германію (температура сублімації 983 K). В результаті реакції газоподібного оксиду германію з газом NH_3 синтезуються наночастинки Ge_3N_4 , які служать ядрами (зародками) для подальшого зростання нанодотів. З розвитком реакції знову утворюються наночастинки нітриду германію, осідають на цих ядрах і формують нанодотики епітаксіальним шляхом. Роль невеликої кількості активного вуглецю - зберігати систему в стані нестачі кисню. В іншому випадку формується двоокис германію GeO_2 з високою температурою сублімації (1380 K), що ускладнює утворення газоподібної фази, необхідної для газофазної реакції синтезу нанодотів α - Ge_3N_4 .

4.3. Розрахунок чутливості оптичного наносенсора

Зробимо розрахунок чутливості наносенсора з діелектричною наночастинкою в якості зонда до зміни густини середовища, викликаній, наприклад, градієнтом концентрації речовини, локально (у субмікронних межах) розчиненої у середовищі. Оскільки лазерний пучок наносенсора спрямований вздовж горизонтальної осі z , доцільно вибрати цю вісь віссю чутливості сенсора і проводити розрахунок чутливості, спираючись на рівняння (3.2.22) моделі, побудованої вище:

$$K_1 \frac{a^6 w_0}{\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) \frac{1}{\sqrt{y^2 + z^2}} \pm \left[2(x^2 + y^2) \pi^2 w_0^2 - \pi^2 w_0^4 - \lambda^2 z^2 \right] = 0. \quad (2.2.22)$$

Зміна густини рідини на $\Delta\rho_0$ викличе зміну показника заломлення на Δn_0 , а це в свою чергу призведе до переміщення частинки на таку відстань Δz , щоб задовольнялась умова рівноваги (3.2.20). Зв'язок між густиною та показником заломлення рідини можна задати формулою Лоренца–Лоренца

$$\frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} = \frac{4\pi N_A \alpha}{3M} \rho_0, \quad (2.3.1)$$

де N_A – число Авогадро, α – поляризованість молекул рідини, M – її молекулярна маса. Подамо цю формулу у вигляді

$$n_0 = \sqrt{\frac{M + 2A\rho_0}{M - A\rho_0}}, \quad (4.3.1)$$

де A – молекулярна рефракція (сумарна поляризованість усіх молекул у молі речовини),

$$A = (4\pi/3) N_A \alpha.$$

Диференціювання формули (22) дає

$$\frac{dn_0}{d\rho_0} = \frac{3AM}{2\sqrt{(2A\rho_0 + M)(M - A\rho_0)^3}}. \quad (4.3.2)$$

Скористаймося співвідношенням

$$\cos \arctan(u) = (1 + u^2)^{-1/2} \quad (4.3.3)$$

і подамо рівняння (2.2.20) у вигляді

$$K_1 \frac{a^3}{\pi\lambda^4} \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2} \right) = \mp \frac{32}{w_0} \left[\frac{2(x^2 + y^2)}{w_0^2} - 1 \right] \left[1 + \left(\frac{y - y_0}{z - z_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (4.3.4)$$

зробивши припущення, що частинка знаходиться недалеко від перетяжки лазерного пучка і $w(z) = w_0$. Диференціюючи ліву частину рівняння (4.3.4) по n_0 , а праву по z , знайдемо

$$\frac{dz}{dn_0} = \frac{3K_1 a^3 n^2 n_0 w_0^3 (z - z_0)^3}{16\pi\lambda^4 (n^2 + 2n_0^2)^2 [2(x^2 + y^2) - w_0^2] (y - y_0)^2 \left[1 + \left(\frac{y - y_0}{z - z_0} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (4.3.5)$$

Перемножуючи похідні (4.3.2) та (4.3.5), отримаємо чутливість лазерного пінцета до зміни густини середовища

$$\frac{dz}{d\rho_0} = \frac{K_2 \left[(z - z_0)^2 + (y - y_0)^2 \right]^{1/2} (z - z_0)^2}{\left[[2(x^2 + y^2) - w_0^2] (y - y_0)^2 \right]}, \quad (4.3.6)$$

де

$$K_2 = \frac{K_1 N_A \alpha n^2 (n_0^2 + 2)^2 a^3 w_0^3}{24 M \lambda^4 (n^2 + 2 n_0^2)}. \quad (4.3.7)$$

Для розрахунку чутливості наносенсора в якості зонда вибрано наночастинку TiO_2 (атаназу), розташовану у воді біля перетяжки лазерного пучка. Параметри моделі:

- довжина хвилі випромінювання $\lambda = 633$ нм,
- потужність випромінювання $P = 10$ мВт,
- радіус перетяжки лазерного пучка $w_0 = 1$ мкм,
- радіус наночастинки $a = 10$ нм,
- густина матеріалу наночастинки $\rho = 4,05$ г/см³,
- показник заломлення матеріалу наночастинки $n = 2,49$,
- густина середовища (води) $\rho_0 = 1$ г/см³,
- показник заломлення середовища $n_0 = 1,33$,
- в'язкість середовища (води) $\eta = 8,9 \cdot 10^{-4}$ Па·с,
- коефіцієнт $K_1 = 8,36 \cdot 10^5$,
- число Авогадро $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹,
- молекулярна рефракція середовища (води) $A = 3,72$.

Розрахуємо чутливість для наносенсора для випадку коли наночастинка знаходиться на відстані $\Delta x = 10^{-7}$, $\Delta y = 10^{-7}$, $\Delta z = 10^{-7}$ від перетяжки лазерного пучка:

$$S = \frac{\frac{K_1 N_A \alpha n^2 (n_0^2 + 2)^2 a^3 w_0^3}{24 M \lambda^4 (n^2 + 2 n_0^2)} \times [(\Delta z)^2 + (\Delta y)^2]^{1/2} (\Delta z)^2}{\left[2(\Delta x^2 + \Delta y^2) - w_0^2 \right] (\Delta y)^2} = 1.408 \times 10^{-5} \text{ М}^4 / \text{кг}$$

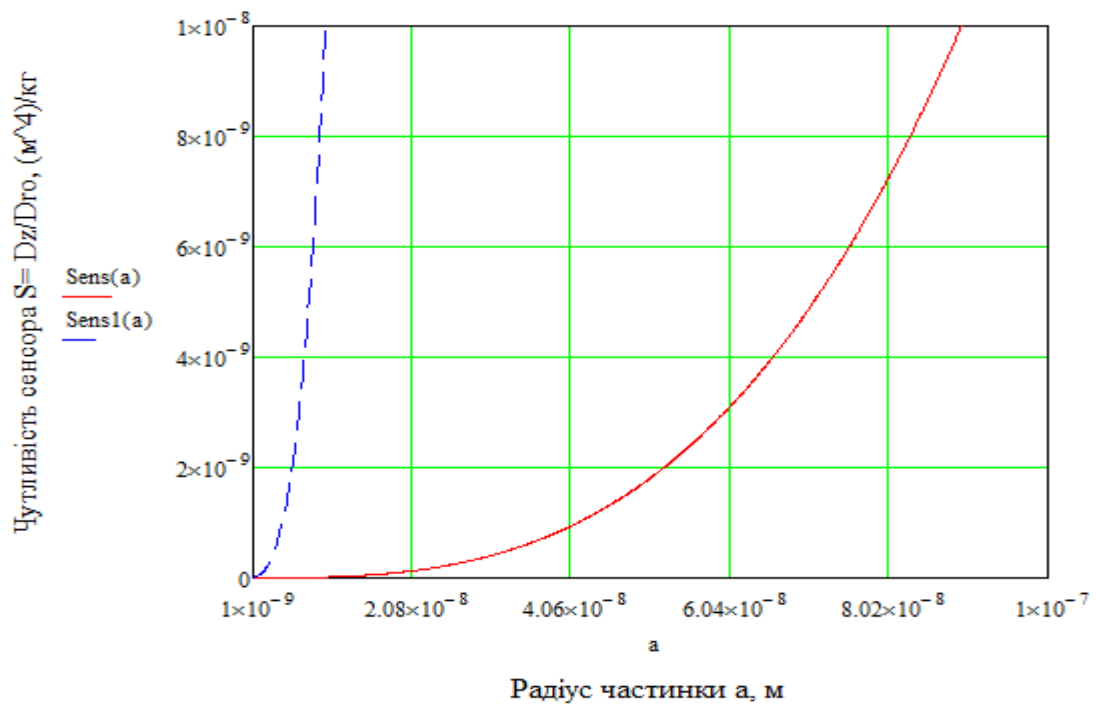


Рис.4.3.1 Графіки залежностей чутливості сенсора від розміру наночастинки при $\Delta x = 10^{-7}m, \Delta y = 10^{-6}m$.

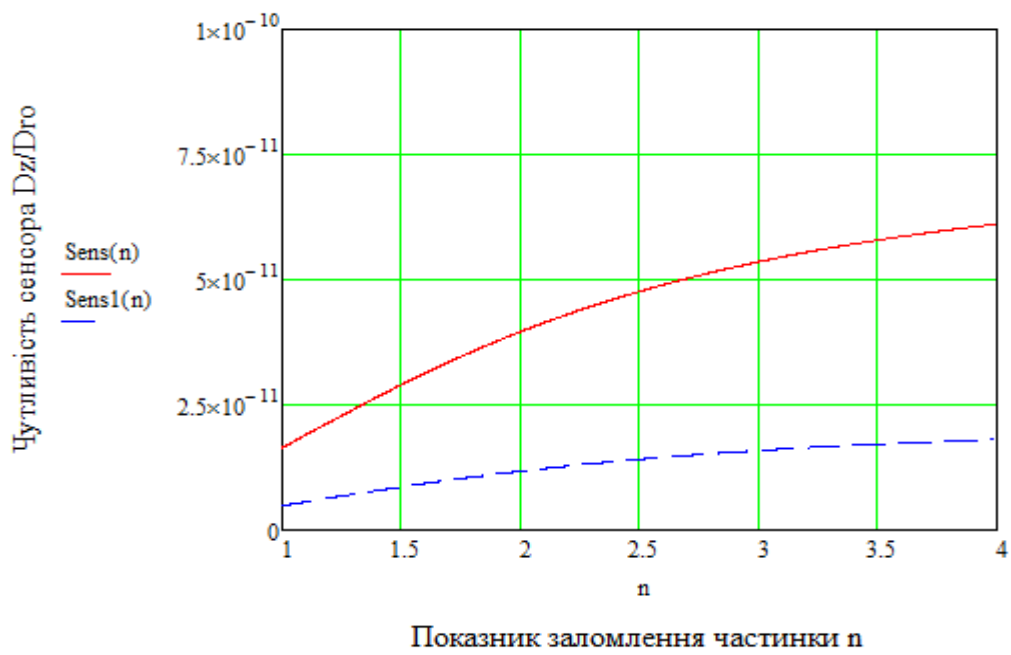


Рис.4.3.1 Графіки залежностей чутливості сенсора від показника заломлення при $a_1 = 15 \cdot 10^{-9}m, a_2 = 10 \cdot 10^{-9}m$ (де a – радіус наночастинки).

Висновки до розділу 4

В експериментально-розрахунковій частині частині представлено функціональну схему установки оптичного наносенсора на основі лазерного пінцета та діелектричної наночастинки, проведений опис його конструктивних елементів та їх параметрів, описано технологію виготовлення діелектричних наночастинок, обраховано та побудовано графіки залежності чутливості наносенсора від показника заломлення середовища та розміру діелектричної наночастинки.

РОЗДІЛ 5. ПРОПОЗИЦІЇ ДО СТАРТАПУ

Розвиток нанотехнологій потребує розробки нанорозмірних сенсорів, які дозволять розширити діапазон чутливості, зроблять можливими оцінювання параметрів процесів, раніше недоступних безпосереднім вимірюванням. За допомогою наносенсорів можна з високою точністю вимірювати концентрації речовин та їх градієнти, фізичні та хімічні властивості нанооб'єктів, їх переміщення та взаємодії між собою, реакції на світло, електричні або магнітні поля, тиск, температуру тощо.

Вимірювання у реальному часі параметрів біологічних, хімічних або фізичних процесів є кінцевою метою для внутрішньоклітинних досліджень. Лазерне випромінювання, так само як і звичайне світло, може відбиватися, поглинатися, розсіюватися, перевипромінюватися біологічним середовищем, і кожний із цих процесів несе інформацію про мікро- і макроструктуру цього середовища, рух і форму окремих його складових.

Використання сенсора для дослідження агрегації еритроцитів

Метод оптичного наносенсора на осові лазерного пінцету є унікальним для вирішення кола завдань, пов'язаних з кількісним описом властивостей об'єктів в мікромаштабах. Він дозволяє з великою точністю вимірювати сили від кількох фемтоньютонів до десятків піконьютонів. Ці сили можна порівняти з силами міжклітинних або молекулярних взаємодій, тим самим оптичний наносенсор дозволяє вивчати біофізику окремих клітин або молекул, відкриваючи при цьому нові горизонти у багатьох областях біофотоніки і біомедицини.

Одне з застосувань це дослідження молекулярних моторів, окремих молекул, визначення пружних властивостей клітинних мембран, джгутиків бактерій, спіралей окремих молекул ДНК. Метод на основі оптичного пінцета знайшов широке поширення в додатках клітинної біології, так як дозволяє фіксувати, переміщати і прикладати необхідні сили до живих клітин в середовищі, близькому до природнього для них. Зокрема, метод використовується для вивчення властивостей еритроцитів.

Здатність еритроцитів до агрегації є одним з найважливіших компонентів в мікроциркуляції крові, а значить і функціонування організму в цілому. На сьогоднішній день дослідження цього явища актуальне через неоднозначність в трактуванні її механізмів, а також із значимістю цього процесу в розвитку різних патологій. Відомо, що підвищена агрегація є наслідком деяких важких патологій, наприклад, системного червоного вовчака (СЧВ). СЧВ системне аутоімунне захворювання, при якому через генетичної схильності відбувається

порушення роботи імунної системи. При цьому можливе пошкодження або зміна властивостей власних клітин організму, в тому числі, і еритроцитів. Агрегація еритроцитів хворих СЧВ вивчені слабо, про те досліджено, що у хворих СЧВ відбувається збільшення розміру агрегатів еритроцитів. При захворюваннях, пов'язаних з гемореологічним порушенням, зростання ступеня агрегації та погіршення процесу дезагрегації клітин призводить до того, що кровотік у венулах ускладнюється ("замулювання крові"). Так, підвищений ступінь агрегації веде до погіршення процесу постачання тканин киснем і є однією з причин розвитку ішемії і тромбозу. Тому вивчення механізмів і сил агрегації має не тільки фундаментальний інтерес, а й медичне застосування.

На сьогоднішній день актуальним завданням є вивчення мікромеханічних властивостей і сил взаємодії одиночних еритроцитів. Деформаційні і агрегаційні властивості еритроцитів в основному визначають реологію крові на рівні мікросудин, тобто в значній мірі впливають на мікроциркуляцію крові. У зв'язку з цим особливий інтерес представляє розвиток методик, що дозволяють визначати мікромеханічні властивості і сили взаємодії одиночних клітин, локалізованих в рідині вдалині від підкладки.

Експериментальна можливість вимірювання максимальної сили агрегації для двох одиночних еритроцитів полягає в наступному: до еритроцитів в подвійному агрегаті прикріплюються дві діелектричні мікросфери і здійснюється оптичне захоплення цих мікрочастинок.

Сила оптичного захоплення подібних частинок при фіксованій потужності випромінювання в пастці перевищує силу захоплення краю еритроцита, тому такий підхід дозволяє прикладати до подвійного агрегату великі сили для його роз'єднання. Середнє значення для сили взаємодії двох еритроцитів в агрегаті обчислюється по зсуву діелектричних частинок з центрів оптичних пасток при їх пересуванні в протилежні сторони.

Висновки до розділу 5

Застосування оптичного наносенсора для дослідження агрегації еритроцитів дозволяє одночасно проводити кількісні вимірювання сил агрегації в природньому для клітин середовищі, фіксувати їх положення в рідині. Даним методом на основі оптичного пінцета можливе експериментальне дослідження в товщі рідини одиночних еритроцитів, які не взаємодіють з підкладкою, порівняно з іншими методами.

ВИСНОВОК

Розроблена, відповідно до вимог технічного завдання, модель демонструє, що діелектрична частинка в ролі зонда оптичного наносенсора, успішно виконує функції перетворення скалярних та векторних величин у субмікронному об'ємі.

В експериментально-розрахунковій частині було обраховано та побудовано графіки залежності чутливості наносенсора від показника заломлення середовища та розміру діелектричної наночастинки. Функція чутливості розробленого сенсора в залежності від радіусу наночастинки зростає експоненціально та залежить від відстані на якій знаходиться частинка відносно перетяжки лазерного пучка. Інший графік показує збільшення функції чутливості зі збільшенням показника заломлення та радіусу частинки.

До переваг даного пристрою можна віднести: висока точність, можливість вимірювань скалярних та векторних величин у субмікронному об'ємі, універсальність застосування в біологічних, хімічних або фізичних процесах.

З недоліків можна виділити чутливість до зовнішніх впливів.

Розроблений пристрій може забезпечити наступні параметри:

- потужність лазерного діода 10 мВт;
- довжина хвилі лазерного діода 633 нм;
- мінімальний діаметр перетяжки лазерного пучка 0.15 нм;
- робоча напруга 2.2 – 6 В;
- робочий струм 230 мА;
- радіус наночастинки 10 нм;
- чутливість до зміни концентрації 10^{-9} м⁴/кг.

Дана система дозволяє проводити вимірювання скалярних та векторних величин у субмікронному об'ємі, з високою точністю вимірювати концентрації речовин та їх градієнти, фізичні та хімічні властивості нанооб'єктів, їх переміщення та взаємодії між собою, реакції на світло, електричні або магнітні поля, тиск, температуру тощо.

ЛІТЕРАТУРА

1. Прогноз развития датчиков. Отчет исследования ожидаемого развития датчиков до 2015 г./ Дания. Центр сенсорной технологии // *Датчики и системы*. – 2003. – №11. – С. 59-62.
2. Каттралл Роберт В. Химические сенсоры/ Каттралл Роберт В. – М.: Научный мир .– 2000.
3. Граттан К.Т.В. Волоконно-оптические датчики и измерительные системы / Граттан К.Т.В. // *Датчики и системы*. – 2001. – № 3. – С. 46–50.
4. Optical nanoparticle sensors for quantitative intracellular imaging /Yong-Eun Koo Lee, Raoul Kopelman// John Wiley & Sons, Inc. – January/February 2009. – Vol.1. – P.98-110.
5. Пат. PN GB2247749 МКИ G01 N 02/175. Biosensor utilizing surface plasmon resonance. – 10.06.1993.
6. Пат. PN WO93-06463 МКИ G01N 02/155. Optical Sensor /S.J.Peacock, H.C.Jaggers, J.S.Shaw. – 12.01.1994.
7. Palagushkin, A. N. Plasmonic Holographic Nanostructures / A. N. Palagushkin, S. A. Prokopenko, A. P. Sergeev // *Optical Memory and Neural*
8. Brasuel M. Fluorescent nanosensors for intracellular chemical analysis: decylmethacrylate liquid polymer matrix and ion-exchange-based potassium PEBBLE sensors with realtime application to viable Rat C6 glioma cells./ Brasuel M. , Kopelman R, Miller TJ, Tjalkens R, Philbert MA // *Anal Chem* . – 2001. – Vol.73. – N10. – P. 2221– 2228.
9. Brasuel M. Ion concentrations in live cells from highly selective ion correlations fluorescent nano- sensors for sodium/ Brasuel M, Kopelman R, Kasman I, Miller TJ, Philbert MA. // *Proc IEEE Sens* . – 2002.- N 1. – 288– 292.
10. Прохоров А.М. Физическая энциклопедия// Прохоров А.М.-988.
11. Urashi T. Detection of lower hydrocarbons by means of surface plasmon resonance/ Urashi T., Arakawa T. // *Sensors and Actuators, B*. – 2001. – Vol.76 – P.32-35.

12. Brasuel MG. Liquid polymer nano-PEBBLES for Cl^- analysis and biological applications./ Brasuel MG, Miller TJ, Kopelman R, Philbert MA. // *Analyst*. - 2003. - Vol.10. – N128. – P1262– 1267.

13. Взаємодія лазерного випромінювання з речовиною [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://studfiles.net/preview/5319075/page:7/>.

14. Advanced techniques for optical manipulation [Electron. resource]. – Access link : www.st-andrews.ac.uk/~eutrap/tweezer.htm

15. Ashkin A. Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure / Ashkin A. // *Phys. Rev. Lett.* –1970. –Vol 24. –N4. –P.156-159.

16. Steven M. Block/Construction of optical tweezers [Electron. resource] /Steven M. Block// Princeton University. – Access link: www.stanford.edu/group/blocklab/cshl-chap.html.

17. Gordon J. P. Radiation forces and Momenta in Dielectric Media/ Gordon J. P// *Phys.Rev. Lett.* –1973. –Vol 8. –N14.

18. Ashkin A. Optical trapping and manipulation of neutral particles using lasers [Electron. resource] / Ashkin A //PNAS 94. –1997. – Access link : www.sci.ccny.cuny.edu/~gunner/Pages-422/PDF/motor/pnas97.ashkin.pdf

19. J. E. Curtis . Structure of Optical Vortices [Electron. resource] // J. E. Curtis and D. G. Grier //The University of Chicago. – Access link physics.nyu.edu/grierlab/vortex5b

20. M. Padgett . Optical Spanne [Electron. resource] / M. Padgett// university of Glasgow.

– Access link: www.physics.gla.ac.uk/Optics/projects/opticalSpanner/ by

21. Bessel Beams [Electron. resource] – Access link: andrews.ac.uk/~atomtrap/Research/Beams/Bessel Beams/BesselBeams.htm.

22. A. Diaspro. Nanoscopy and multidimensional optical fluorescence microscopy /Edited by A. Diaspro. – Boca Raton, London, New York. – CRC

Press.- 2010. – P 424 .

23. Nersisyan H.H. et al.// J. Mater. Res. –2002. – P. 2859-2864.
24. Nersisyan H.H. et al. SH-Synthesis of ceramic powders in the fusion salts of alkali metals/ Nersisyan H.H // J. Ceramic Proc. Res. –2005. – Vol.6, -N.1. - P. 41-47.
25. Sherif M. et al.//J. Alloys and Compounds. –2000. – P.175-182.
26. Chang W. et al.// Nano Struct. Mater. . –1994. – P. 507-512.
27. Chen Y. et al. High rate synthesis of nanophase materials/ Chen Y // Nanostr. . Mater. –1997. –V.9, Issue 1-8. –P.101-104.
28. Yong Liang et al. High-yield laser synthesis of Si-based nanopowders/ Yong Liang // Powder Technol. –2003. – Vol.137. –Issues 1-2. – P. 29-33.
29. Wu Y., Yang P.// J. Amer. Chem. Soc. –2001. –P. 3165.
30. Chang X.Y. et al.// Adv. Mater. –2001. –P. 1238.
31. Chang R.Q. et al.// Adv. Mater. –2003. –P. 635.
32. Ting Xicetal. Characterisation and growth mechanism of germanium nitride nanowires prepared by an oxide-assisted method/ Ting Xicetal // J. Crystal Growth. –2005. –P. 286-290